COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

154720-59

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.



TOME DEUX CENT QUARANTE HUITIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : AVRIL-JUIN 1959.

TABLES SEMESTRIELLES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1959

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 1er AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

HYDRAULIQUE. — *Étranglement rationnel pour chambres d'équilibre déversantes.* Note de MM. **Léopold Escande** et **Henri Godines.**

Abaques donnant, pour une surpression déterminée, l'étranglement le plus efficace, ainsi que le débit maximum déversant et le volume total déversé.

Dans un travail antérieur [1], l'un de nous a étudié, pour une cheminée déversante dont le seuil, de longueur pratiquement infinie, est à la cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique, la surpression y supportée par le canal d'amenée, du fait de l'oscillation en masse engendrée par une fermeture instantanée du débit Q_0.

Cette étude a montré que la courbe C'_4 d'équation

$$(1)\quad a + p_0 - r_0 \frac{r_0}{2(p_0+r_0)^2}\left[1 - 2(p_0+r_0)a + [2(p_0+r_0) - 1]e^{-2(p_0+r_0)(p_0+a)}\right] = 0$$

partage le premier quadrant du plan de coordonnées p_0, r_0, en deux régions : au-dessus de C'_4 le maximum de y correspond à l'instant initial et a pour valeur $r_0 - p_0$, tandis qu'au-dessous de C'_4, le maximum de y intervient à l'instant t_a où le plan d'eau atteint le seuil déversant ($z = a$) et a pour valeur

$$(2)\qquad y_a = a + r_0 v_a^2,$$

avec

$$(3)\qquad v_a^2 = \frac{1}{2(p_0+r_0)^2}\left[1 - 2(p_0-r_0)a + [2(p_0+r_0)r_0 - 1]e^{-2(p_0+r_0)(p_0+a)}\right].$$

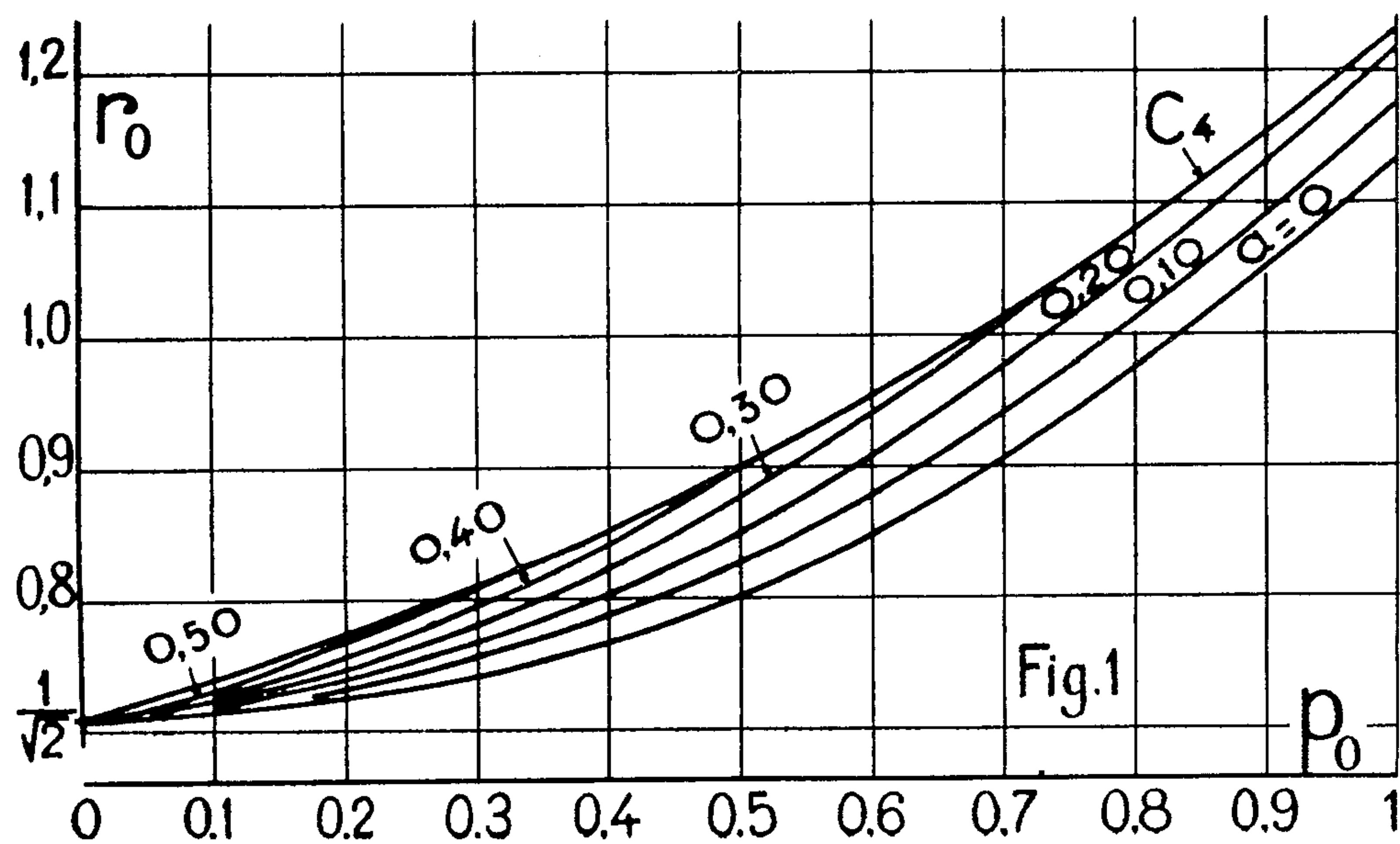
Sur la courbe C'_4, on a

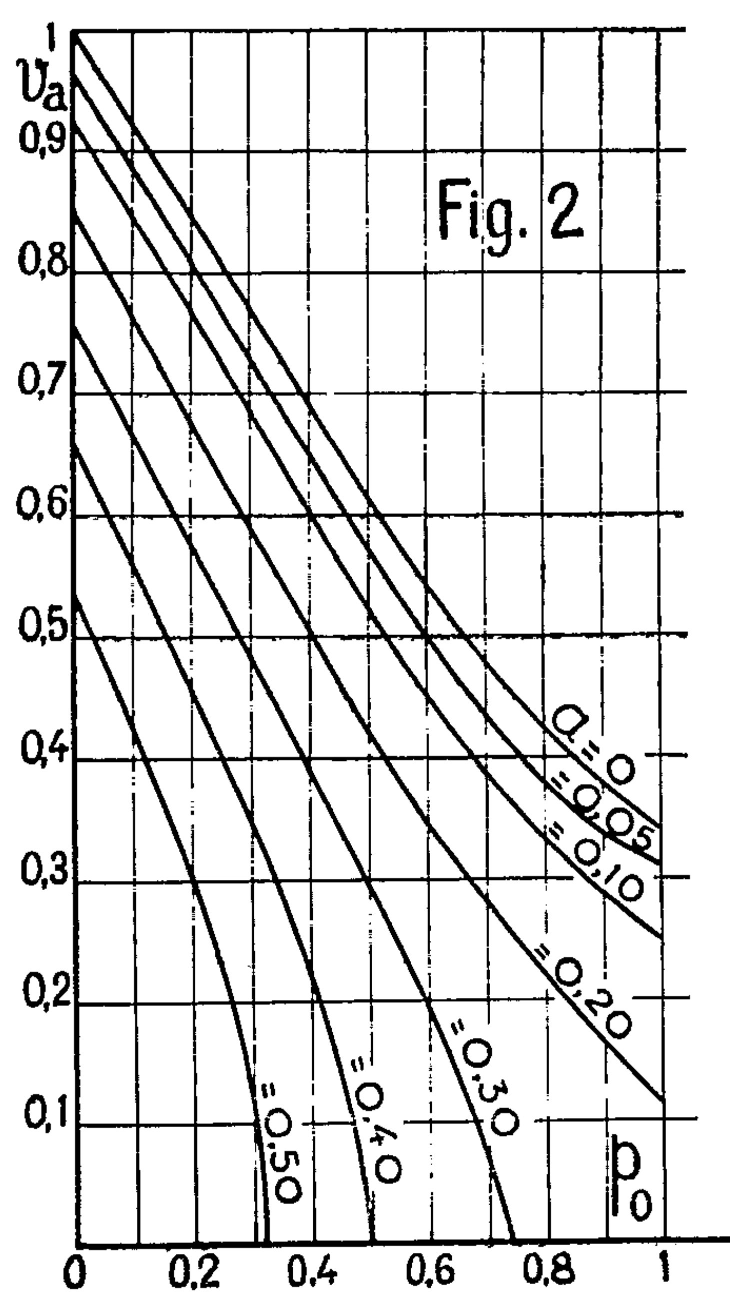
$$(4)\qquad r_0 - p_0 = y_a = a + r_0 v_a^2$$

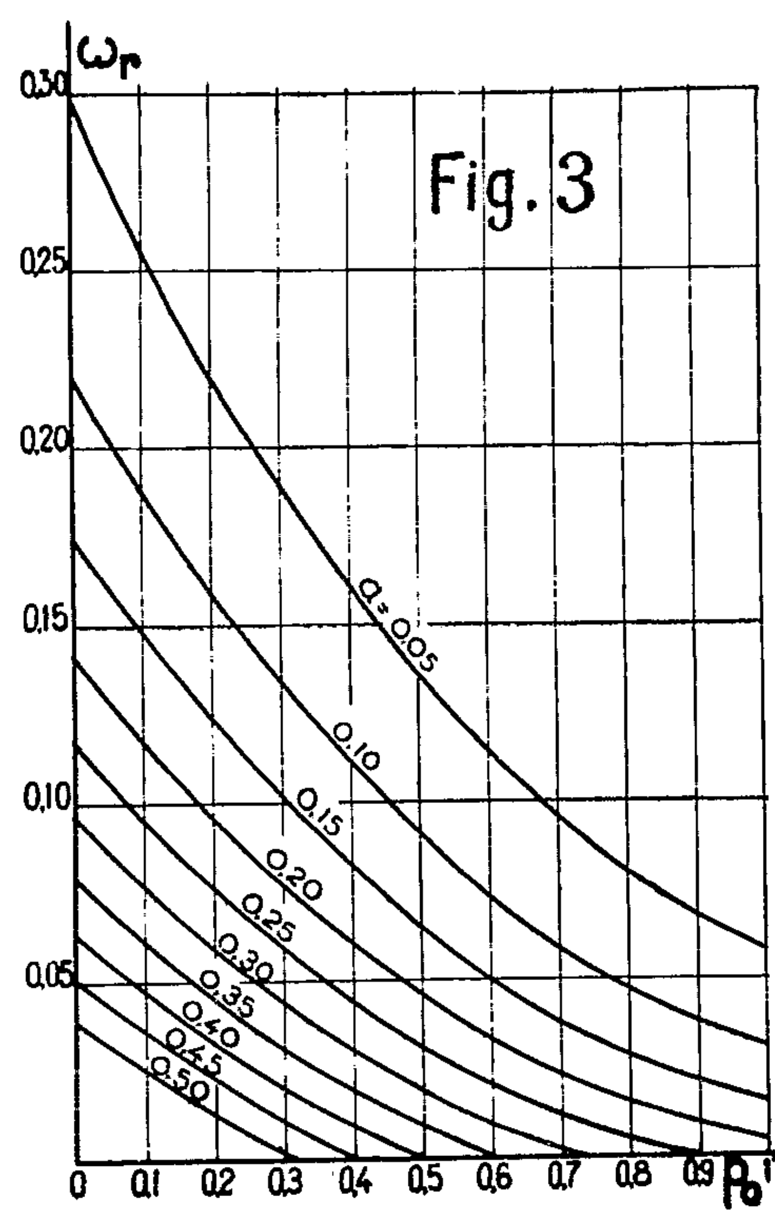
et la pression y, pendant la montée du plan d'eau de la cote $-p_0$ à la cote a,

est aussi bien équilibrée que possible puisqu'elle prend la même valeur au début et à la fin, sans dépasser celle-ci dans l'intervalle.

Pour cette raison, nous appellerons désormais « étranglement rationnel » de la cheminée déversante considérée, celui dont la valeur est donnée pour







un p_0 déterminé, par la relation (4), c'est-à-dire celui qui est fourni par le point d'abscisse p_0 sur la courbe C'_4.

En fait, il y a autant de courbes C'_4 que de valeurs de a : et nous avons tracé sur la figure 1, l'abaque donnant, en fonction de p_0 l'étranglement rationnel, pour des valeurs constantes successives de a.

Sur cette même figure, nous avons tracé la courbe C_4 qui donne la montée maximum z_m pour une cheminée non déversante, qu'on peut considérer comme le cas limite d'une cheminée déversante de débit nul ($a = z_m$) : sur cette courbe, on a $r_0 - p_0 = z_m$ et l'on retrouve donc l'étranglement optimum classique pour cheminée non déversante.

De cet abaque de la figure 1, nous avons déduit celui de la figure 2 donnant φ_a en fonction de p_0 et a pour l'étranglement rationnel r_0 correspondant : les valeurs de φ_a se calculent immédiatement, pour les divers points (p_0, r_0) des diverses courbes C'_4, à partir de la relation (4) dans laquelle p_0, r_0, a sont connus.

L'abaque de la figure 3 donne, pour chaque étranglement rationnel, le volume déversé ω_r.

En effet, dans un travail antérieur [2], l'un de nous a montré que si l'on pose

(5) $$\omega_r = \frac{\Omega d}{Q_0 T},$$

on a

(6) $$\omega_r = \frac{1}{4\pi(p_0 + r_0)} \text{Log}_e \left[1 + \frac{p_0 + r_0}{a} \varphi_a^2 \right].$$

L'abaque de la figure 3 donne ω_r en fonction de p_0 et de a.

Remarque. — Dans la plupart des cas, le seuil déversant aura une longueur relativement restreinte. Comme l'a montré l'un de nous, on obtient une bonne approximation, dans ce cas, en appliquant les résultats obtenus dans l'hypothèse d'un seuil de longueur infinie en remplaçant a par $a + (h_a/2)$ en appelant $H_a = h_a Z_*$ la charge nécessaire pour le déversement du débit $Q_a = \varphi_a Q_0$ qui débouche du canal d'amenée dans la cheminée d'équilibre à l'instant t_a où le plan d'eau atteint le seuil.

(1) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1733.
(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Lemnacées. Développement de l'embryon chez le* Lemna minor *L.* Note (*) de M. **René Souèges.**

L'embryon du *Lemna minor* ne se développe pas selon le type du *Sagittaria sagittæfolia.* Il se rattache à celui du *Muscari comosum* dont il se séparerait par le rôle histogénique des blastomères inférieurs du proembryon. Les Lemnacées compteraient ainsi au nombre des familles du voisinage des Liliacées.

Aucun des auteurs qui ont abordé l'histoire embryologique des Lemnacées n'a pu déterminer les lois selon lesquelles l'embryon s'édifie dans cette famille, c'est-à-dire établir le plan architectural selon lequel s'agencent les blastomères pour arriver à la construction des différentes parties du corps de l'embryon et de la plante. On sait cependant que les lois embryogéniques qui donnent la clé de la toute première organisation de l'individu sont seules capables de nous renseigner sur l'origine phylétique véritable de toutes les unités systématiques et sur la parenté des groupements qu'elles constituent.

On s'explique ainsi aisément que, dans l'ignorance à peu près complète des données embryogéniques, les auteurs n'aient pu jusqu'ici assigner, aux Lemnacées, la place qui leur convient parmi les plantes monocotylédonées. D'après Ph. Van Tieghem [1], cette famille « joignant à l'extrême simplicité de l'organisation florale, l'extrême dégradation de l'appareil végétatif, occupe une place à part dans la classe des Monocotylédones ». Deux courants d'opinion se sont aujourd'hui dégagés à ce sujet : les uns considèrent les Lemnacées comme une Apocarpée ou Hélobiale, les autres la rangent dans les Spadiciflores, à côté des Aracées.

Tout dernièrement, S. C. Maheshwari [2], dans les conclusions faisant suite à une étude sur le *Lemna paucicostata* Hegel., écrit que les Lemnacées sont beaucoup plus étroitement reliées aux Aracées qu'à l'une quelconque des familles des Hélobiales, comme l'aurait admis A. Lawalrée [3] à propos du *L. minor*, en se basant surtout sur le comportement de l'albumen.

Ce dernier savant, dans son remarquable Mémoire publié en 1952, a succinctement résumé l'état de nos connaissances sur l'embryogénie des Lemnacées, depuis les observations les plus anciennes, par exemple celles de F. Hegelmaier (1868) [4], auxquelles il nous faut joindre celles antérieures de W. Hofmeister (1861) [5]. Mais ses recherches personnelles sur l'embryon particulièrement sont très incomplètes; il ne suit pas la marche de la segmentation au-delà du proembryon tétracellulaire, se contentant, pour les stades ultérieurs, de signaler la formation de formes à 16 et 32 cellules.

Les observations des auteurs qui l'ont précédé sont tout aussi succinctes. B. Jönsson (1880) [6] représente un proembryon à huit éléments disposés

en quatre étages de deux. O. W. Caldwell (1899) ([7]) donne deux figures analogues à celles qui se trouvent reproduites ici en 6 et 9, sans indiquer leur mode de construction. S. Rostowzew (1905) ([8]), d'après Lawalrée, remarque que, au-dessus d'une cellule suspensorielle, se constituent deux étages bicellulaires, d'où dérivent deux files de cellules. F. H. Blodgett (1923) ([9]), chez le *L. perpusilla* Torr., observe la formation, dès la fécondation, de stades jeunes comparables à ceux qui ont été décrits par Caldwell chez le *L. minor*; il représente un proembryon voisin du stade

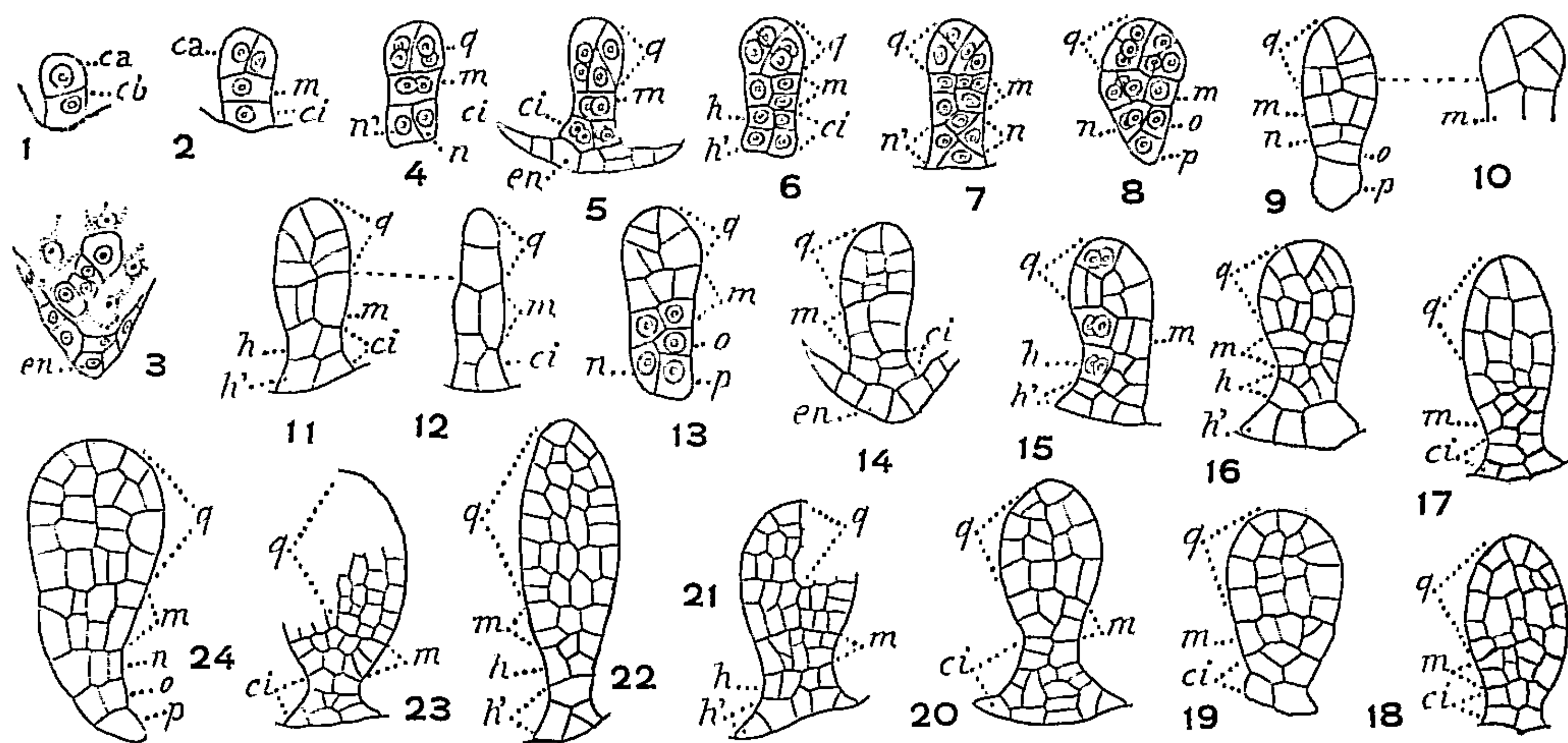


Fig. 1 à 24. — *Lemna minor* L. — Les premiers termes du développement du proembryon, *oo*, oospore; *en*, épiderme nucellaire (petasus); *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *n* et *n'*, cellule-fille de *ci*; *h* et *h'*, les deux étages tirant origine de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; quadrants ou cotylédon. En 9 et 10, deux coupes voisines d'un même proembryon; de même en 11 et 12. (G × 330.)

octocellulaire analogue à celui de notre figure 4. Enfin, S. C. Maheshwari, en 1954 ([10]), examine le *Wolffia arhiza* Wimm., dont il décrit un proembryon hexacellulaire à trois étages bicellulaires, et, plus tard en 1956, au sujet du *L. paucicostata* Hegel., il donne une parfaite démonstration du mode de construction des formes jusqu'au stade 12-14 cellulaire.

On voit ainsi combien restent incomplètes toutes ces recherches. En reprenant l'étude du *L. minor*, je me suis efforcé de combler les lacunes qu'elles comportent, de suivre le plus rigoureusement possible la marche de la segmentation jusqu'à différenciation des parties constitutives de l'embryon tel qu'il se présente dans la graine au terme de la séminogenèse.

Une tétrade de la catégorie A_2 a seule été rencontrée. Lawalrée a observé une tétrade reproduite ici en 3, qui, à mon avis, serait une fausse tétrade linéaire, comportant, au sommet, la cellule apicale *ca*, indivise, à la base, la cellule inférieure, *ci*, également indivise et, entre les deux, deux éléments, produits par division de la cellule intermédiaire *m*.

En 4, le proembryon est octocellulaire; il comporte quatre quadrants formés par segmentation des deux cellules supérieures juxtaposées de la tétrade, et deux paires cellulaires résultant de la division longitudinale des deux éléments *m* et *ci*. Les quadrants ne sont pas,

généralement, régulièrement disposés autour de l'axe dans un plan horizontal; dans les figures 5, 6 et 7, ils apparaissent séparés par des cloisons plus ou moins inclinées. Ils donnent naissance au cotylédon. Leur destinée étant ainsi dès maintenant fixée, il y a peu d'intérêt à suivre rigoureusement leurs processus de division; à partir de la figure 8, on peut se faire une idée des variations qu'offrent ces processus aux premiers termes de la construction du cotylédon.

Au niveau de *m* (*fig.* 4, 5) les deux cellules juxtaposées peuvent se partager : tantôt par des cloisons uniquement verticales donnant naissance à une simple assise cellulaire (*fig.* 8, 9, 10, 11, 12, 15, 19) dans laquelle se produisent plus tard des divisions transversales ou obliques (*fig.* 16, 17); tantôt par des parois, verticale dans l'une des deux cellules, transversale dans l'autre (*fig.* 6) faisant encore apparaître deux assises; tantôt enfin par des cloisons transversales dans les deux cellules comme le démontreraient les figures 7, 13, 14. Les deux assises engendrées dans tous les cas ne se montrent pas composées, en règle générale, d'éléments régulièrement orientés; très tôt, on arrive à ne pouvoir plus distinguer ceux qui dérivent de *m* ou de *ci* dans la région inférieure du proembryon. On peut, néanmoins, les reconnaître dans beaucoup des cas (*fig.* 17 à 21, 27 à 29) et être en mesure d'affirmer que l'étage *m*, déjà différencié dans la tétrade, engendre finalement la partie la plus importante de l'hypocotyle et le cône végétatif de la tige (*pvt*).

Dans le blastomère *ci*, les premières cloisons sont encore diversement orientées. En 5, les deux éléments juxtaposés ont produit quatre cellules circumaxiales par divisions verticales; en 6 des cloisons, au contraire, transversales, ont fait apparaître deux étages cellulaires *h* et *h'*; les premières cloisons, obliques, ont séparé deux éléments *n* et *n'* et conduit aux dispositions visibles en 7, 8, 13. Par cloison transversale, s'établissant tout d'abord en *ci*, *n* et *n'* se sont trouvés superposés et, à la période des divisions suivantes, *n*, s'est cloisonné longitudinalement, *n'*, transversalement en engendrant *o* et *p*; ainsi en aurait-il été en 9 et plus tard en 24. Dans les figures 11 et 12 relatives à un même proembryon, trois des cellules circumaxiales de la figure 5 se seraient cloisonnées transversalement, la quatrième (en 12 à droite, comme en 14 à gauche) serait encore indivise.

Il est difficile de suivre plus tard la segmentation; les deux étages *h* et *h'* restent confondus dans beaucoup de cas (*fig.* 19, 29, 22, 26, 30, 37); dans d'autres cependant (*fig.* 15, 16, 18, 21, 27 à 29), ils se montrent distincts et permettent de se rendre compte de leurs destinées : *h*, engendrant la partie inférieure de l'hypocotyle, ne jouerait aucun rôle dans la construction de la radicule et serait tout à fait comparable à la coléorhize du *Poa annua* L. ([11]); *h'*, rappelant l'hypoblaste de cette même plante, se comporte ici comme un véritable suspenseur, bientôt entouré et résorbé par les cellules voisines de l'albumen. En 32, 35, 41, 43, 45, on remarque aisément les signes de cette résorption.

En 43, on peut assister à la naissance des deux premières feuilles au point végétatif de la tige et, à l'opposé, à l'apparition du rudiment de la radicule; en 44, celui-ci se présente de face. D'après W. Hofmeister (*pl.* II, *fig.* 25 *b*) et O. W. Caldwell (*fig.* 3 et 5), la coiffe se développe par segmentations périclines du dermatogène de la radicule.

On rencontre, chez le *Lemna minor*, un grand nombre de formes aberrantes, tératologiques ou de souffrance; certaines sont larges et trapues (*fig.* 25), d'autres longues et étroites, asymétriques parfois (*fig.* 22, 38); leur taille n'est pas parfois proportionnée au nombre des cellules composantes; celles-ci sont dans beaucoup de cas hypertrophiées, avec contenu fortement rétracté. Les anomalies les plus frappantes se produisent dans la région inférieure du corps dérivée de *ci* : *n* et *n'*, peuvent être indistincts (*fig.* 22, 37) et peu développés (*fig.* 14, 19, 20 à 23); *n'* peut parfois s'atrophier complètement ou, au contraire, engendrer des suspenseurs de taille et de forme fort variables, parfois très élargis du bas (*fig.* 20, 21) parfois, par contre, renflés à la mode d'une toupie (*fig.* 34) ou d'une grosse sphère (*fig.* 37, 38).

Étant données ces variations, on comprend que A. Lawalrée ait pu émettre l'opinion que, à aucun stade, il n'y a un suspenseur chez le *L. minor*, et que S. C. Maheshwari (1956, p. 54) ait pu écrire qu'il n'y a ni radicule ni racine durant la vie intraséminale de l'embryon comme l'ont déjà remarqué Rostowzew (1905) et Lawalrée (1952). D'après Ph. Van Tieghem (1891, p. 1489), la coiffe chez les Lemnacées, n'est pas comparable à celle des plantes ordinaires.

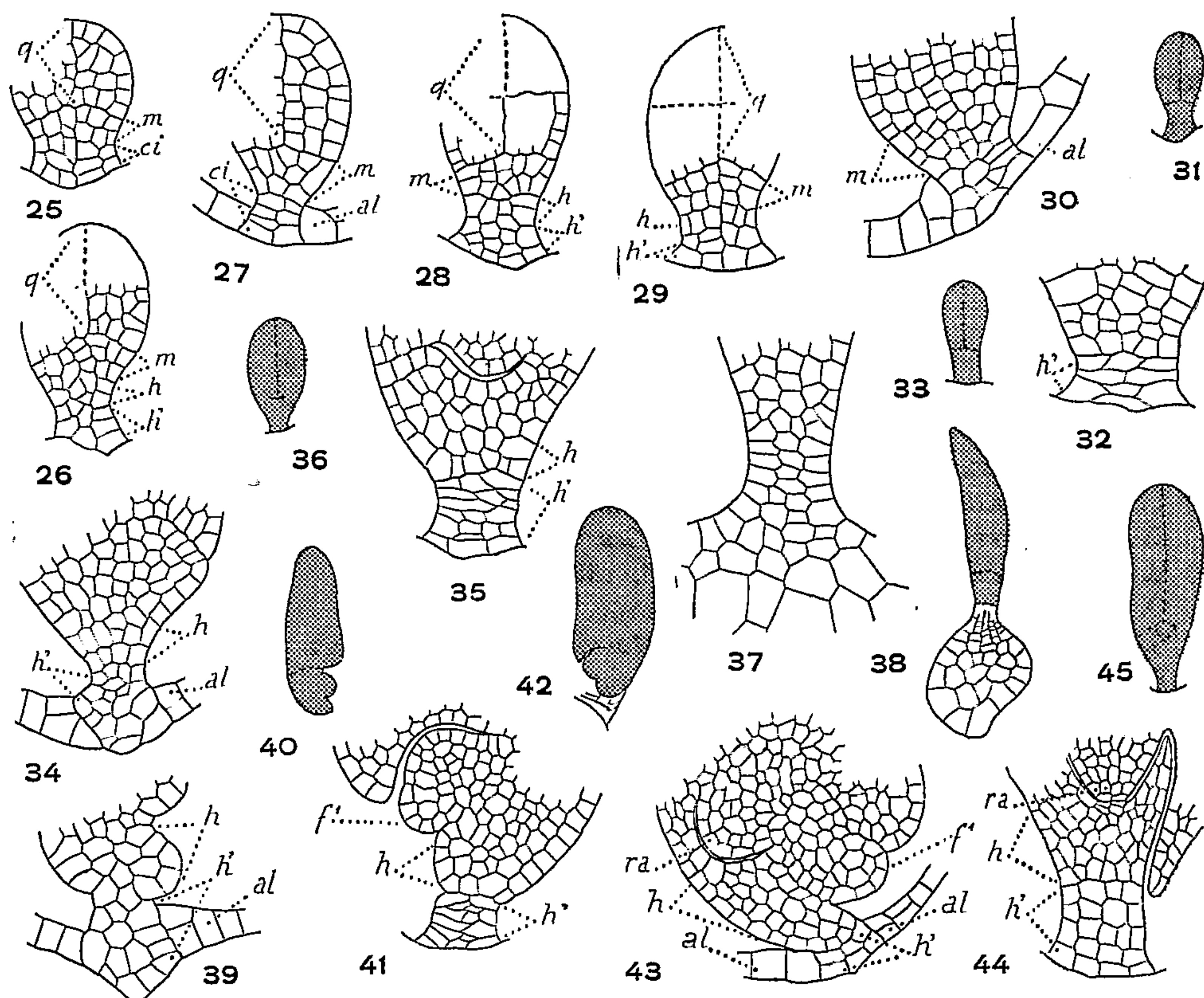


Fig. 25 à 45. — *Lemna minor* L. — Les derniers termes du développement de l'embryon. *q*, quadrants ou cotylédon; *al*, albumen; *m*, partie hypocotylée et cône végétatif de la tige; *h*, coléorhize; *h'*, hypoblaste ou suspenseur; *ra*, radicule; *f*¹, première feuille. En 31, aspect du proembryon d'où est tiré le détail de la figure 30; de même pour 33 et 32, 36 et 35, 38 et 37, 40 et 39, 42 et 41, 45 et 44. (G × 330; 80 pour 31, 33, 36, 38, 40, 42, 45.)

En définitive, cette étude permet d'établir de manière formelle : 1° que l'embryon du *L. minor* se développe selon des lois qui s'écartent foncièrement de celles qui définissent le type embryonomique du *Sagittaria sagittæfolia* [13], que les Lemnacées, par conséquent, ne peuvent être rangées dans l'alliance des Hélobiales; 2° que c'est à l'archétype du *Muscari comosum* [13] que cet embryon doit être rapporté puisqu'il offre même tétrade en A_2 et mêmes destinées des deux cellules apicale et basale.

Mais des différences doivent être relevées. Elles résident dans l'origine des parties à l'extrémité radiculaire, tout particulièrement dans les destinées des blastomères *m* et *n*. Toutes précisions, à cet égard, ne peuvent être

apportées par l'embryogénie proprement dite, l'embryon dans la graine restant trop rudimentaire.

D'autre part, les rapports avec les Aracées ne peuvent être envisagés ni discutés pour le moment, des détails suffisamment précis sur l'embryogénie des plantes de cette famille n'étant pas encore connus, comme le reconnaît D. A. Johansen (14) (p. 249).

En attendant, on ne peut séparer les Lemnacées de ces plantes qui, par leurs caractères embryogéniques bien déterminés, ont déjà trouvé place au voisinage de la grande famille des Liliacées et peuvent en être séparées, à divers titres, par des variations dans le rôle histogénique des blastomères inférieurs du proembryon. Il est nécessaire d'ajouter, avec Caldwell, pour bien juger de ces variations, que les Lemnacées paraissent descendre de formes terrestres qui n'auraient pas réussi à adapter à la vie aquatique les processus que met en jeu le développement de la graine.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) PH. VAN TIEGHEM, *Traité de botanique*, 22, 1891, p. 1489 et 1490.
(2) S. C. MAHESHWARI, *Phytomorphology*, 6, 1956, p. 51-55.
(3) A. LAWALRÉE, *La cellule*, 54, 1952, p. 305-326.
(4) F. HEGELMAIER, *Die Lemnaceen*, Leipzig, 1868.
(5) W. HOFMEISTER, *Abh. Kön. Sachs. Ges. Wiss.*, 7, 1861, p. 629-760.
(6) B. JÖNSSON, *Lunds Univ. Arsskr.*, 16, 1880.
(7) O. W. CALDWELL, *Bot. Gazette*, 27, 1899, p. 37.
(8) S. ROSTOWZEW, *Ann. Inst. Agron. Moscou*, 11, 1905, p. 222.
(9) F. H. BLODGETT, *Amer. J. Bot.*, 10, 1923, p. 336.
(10) S. C. MAHESHWARI, *Phytomorphology*, 4, 1954, p. 355-365.
(11) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 860.
(12) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., p. 11, Hermann, Paris, 1951.
(13) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., p. 11, Hermann, Paris, 1948.
(14) D. A. JOHANSEN, *Plant embryology*, 1950, p. 249.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Sur la présence de l'oxydrile et du sodium dans la haute atmosphère.* Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur suggère que ces corps résultent de la capture d'hydrogène et de sodium atomiques dans le gaz interplanétaire, par le mouvement orbital de la Terre.

Dans de précédentes Notes (1) nous avons admis la formation aurorale d'un aérosol de nitrite d'ammonium dans l'atmosphère de Vénus et dans l'ionosphère terrestre. Mais nous mettions en doute la présence de vapeur d'eau d'origine terrestre à une aussi haute altitude et avons suggéré que l'hydrogène était capturé dans le gaz interplanétaire par le mouvement orbital de la Terre. La vapeur d'eau n'a pu, en effet, être décelée dans la haute atmosphère de Vénus.

Nous allons justifier numériquement cette conception.

1. O. Struve a montré que le milieu gazeux interstellaire était surtout dû aux émissions des étoiles de la série principale et il en a estimé la production annuelle dans la Galaxie à deux masses solaires. Ce milieu offre, en effet, la même nature spectrale que la chromosphère et les protubérances solaires. Il accuse le même rapport atomique 103 Na/8.10^6 H par mètre cube, que l'abondance cosmique de ces éléments, soit une densité de 10^{-23} g/ml. C'est, après l'hydrogène, le sodium qui est spectroscopiquement, le plus abondant. Le gaz interplanétaire issu du Soleil doit donc offrir cette composition. Le système solaire ne traverse actuellement, ni nébuleuse gazeuse, ni nuage de poussière cosmique, dont la composition isotopique serait différente.

En estimant à 2.10^{11} masses solaires celle de la Galaxie, il en résulterait, pour le Soleil, une perte de masse de l'ordre de 2.10^{22} g/an, correspondant à un travail de 4.10^{37} ergs, effectué contre la gravité, par la pression de la radiation photosphérique. Cette émission, d'une vitesse moyenne de 50 km/s, constitue le « vent » chromosphérique, orienté par la rotation différentielle, signalé par Mme d'Azambuja (2) et invoqué par Biermann (3) dans sa théorie de la répulsion des queues cométaires. La pression de la radiation et la gravité variant selon la même loi en fonction de la distance, les gaz peuvent être expulsés du Soleil avec des vitesses très inférieures à la vitesse critique d'évasion (618 km/s), la poussée statistique demeurant continue.

Si le Soleil émet ainsi en moyenne 10^{-8} g.cm^{-2}.s^{-1}, la densité de ce flux radial d'hydrogène au niveau de la chromosphère serait de 10^9 H/ml, valeur en accord avec la densité électronique chromosphérique (10^9 H^+/ml) et la densité observée dans les protubérances. Au niveau de la Terre, elle sera 216^2 fois plus faible, soit de 2.10^4 H/ml ou $3,7.10^{-20}$ g/ml. Cette valeur s'accorde avec l'effet Storey (10^3 e/ml) si l'ionisation atteint 1/20. Aux

confins du système solaire (46 U. A.), nous retrouvons la densité : 8 H/ml observée dans l'espace interstellaire. Celle-ci s'abaisse, loin des étoiles, à 1 H/ml, comme le montre l'émission radioélectrique sur 21 cm. Ce gaz est capturé par les étoiles géantes et son abondance est le résultat d'un équilibre.

2. La vitesse de capture par un corps céleste de masse M et de rayon R, se déplaçant avec la vitesse relative v dans un gaz de densité ρ, a été estimée par Eddington (4) :

$$\frac{dM}{dt} = 2\pi GMR\frac{\rho}{v}.$$

La Terre, animée de la vitesse orbitale de 30 km/s, récolterait ainsi annuellement $5,7.10^{11}$ g d'hydrogène et $1,7.10^{8}$ g de sodium atomiques. Ces gaz ne seront pas en équilibre dynamique et ne s'échapperont pas totalement de l'exosphère, car ils seront amenés par la turbulence ionosphérique, au niveau où ils sont chimiquement fixés par O, O_2, O_3, OH, NO. La présence d'une couche d'hydrogène atomique entre 75 et 120 km d'altitude, a été démontrée par les remarquables observations de Kupperian, Byram, Chubb et Friedman (5).

On estimait que l'hydrogène atomique nécessaire pour l'excitation des bandes de rotation-vibration de OH sur O_3 (et O_2), résultait de la photolyse de la vapeur d'eau terrestre, la tension de vapeur à — 80° C étant encore de 1 barye; mais cet hydrogène peut, on le voit, être emprunté au gaz interplanétaire. On conçoit ainsi comment l'intensité des bandes de OH est indépendante de l'activité solaire. Il serait aussi responsable de la formation du nitrite d'ammonium.

3. Le sodium atmosphérique a été découvert par R. Bernard à Tromsö en 1937 et attribué par lui aux embruns marins (6). D'autre part, Cabannes, Dufay et Gauzit (7) l'ont attribué aux poussières cosmiques. Les météores parviennent, en effet, selon leur vitesse initiale, jusqu'aux altitudes de 66 et 53 km et les météorites renferment statistiquement, $1,7.10^{-3}$ Na. Mais la masse de la poussière cosmique reçue annuellement par la Terre est fort mal connue et varie, selon les estimations, entre 2.10^{9} et 10^{13} g, soit entre 10^{6} et 10^{10} g Na. La récolte de cette poussière sera bientôt effectuée dans l'atoll de Maupihaa, à l'abri de toute pollution industrielle, volcanique et minérale, à l'exclusion du calcaire corallien.

Mais le sodium atmosphérique ne suit pas les averses d'étoiles filantes et il serait dissimulé dans le réseau cristallin des silicates constituant les météorites pierreuses. Au contraire, le sodium capturé comme gaz interplanétaire, est éminemment propre à manifester la résonance atomique.

La couche de sodium de la haute atmosphère, bien que très variable, est estimée, en moyenne, à 10^{10} atomes/cm², soit 2 t pour toute la Terre. Avec le taux de capture estimé ci-dessus, elle serait entièrement renouvelée en 4 jours. Ainsi conçoit-on les rapides variations qu'on observe,

d'un jour au suivant, dans l'intensité du doublet Na D. Si le sodium est très inégalement distribué au niveau de l'orbite terrestre, le taux de capture sera variable, ce qui rendrait compte de la présence de nuages de sodium extra-terrestres, tels que celui observé par Elvey, Swings et Linke en 1939. Rappelons que lors de l'éclipse du 25 février 1952, Colacevich a signalé la présence autour du Soleil, d'un vaste nuage de Ca^+.

Le calcium et le lithium atmosphériques semblent susceptibles de la même interprétation. Nombre d'éléments présents dans la haute atmosphère ne seraient pas d'origine terrestre.

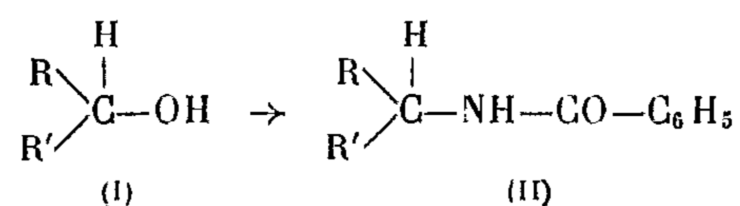
(1) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1257; 248, 1959, p. 1265.
(2) Mme d'AZAMBUJA, *Astr.*, 50, 1936, p. 505-508.
(3) L. BIERMANN, *Z. Astroph.*, 29, 1951, p. 274.
(4) Sir A. EDDINGTON, *The Internal Constitution of the Stars*, Cambridge University Press, 1926.
(5) J. E. KUPPERIAN, E. BYRAM, T. A. CHUBB et H. FRIEDMAN, *Ap. J.*, 124, 1956, p. 480.
(6) R. BERNARD, *Astr. J.*, 89, 1939, p. 133.
(7) J. CABANNES, J. DUFAY et J. GAUZIT, *Astr. J.*, 88, 1938, p. 164.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Ritter à quelques α-phénylcarbinols.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **Henri Christol** et **André Laurent**.

Contrairement aux alcools cyclaniques extranucléaires qui, soumis à la réaction de Ritter, conduisent, par transposition, à une amine en position tertiaire, les alcoylphénylcarbinols donnent l'amine correspondante. C'est le cas, en particulier, des phénylcyclohexyl-, phénylcyclopentyl- et phénylisopropylcarbinols.

Pour opérer sur des alcools possédant un groupe phényle, nous avons modifié la technique opératoire utilisée déjà pour la réaction de Ritter ([1]). A un mélange de 0,1 mole d'alcool et 0,1 mole de benzonitrile, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. Pendant l'addition, la température est maintenue entre 20 et 30°; on chauffe ensuite le mélange réactionnel 1 h à 60-70° tout en poursuivant l'agitation. Le produit visqueux obtenu est versé dans 200 cm³ d'eau glacée et abandonné ainsi 10 h. Le solide formé est traité par une solution de carbonate de potassium à 10 %, lavé à l'eau, essoré puis séché.

A partir d'un alcool, on obtient ainsi, en une seule étape, le dérivé benzoylé (D. B.) de l'amine.



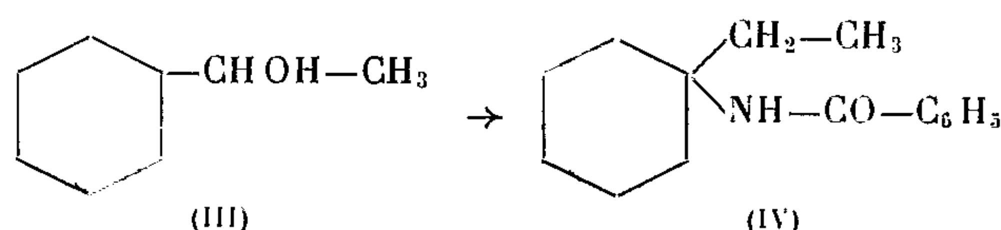
De cette façon, le cyclohexanol [I, R—R' = $(CH_2)_5$] donne le D. B. de l'aminocyclohexane [II, R—R' = $(CH_2)_5$] F 149° (benzène-éther de pétrole) (trouvé %, N 7,09). Littérature F 149° ([1b]) avec un rendement de 78 %), le cyclopentanol [I, R—R' = $(CH_2)_4$] conduit au D. B. de l'aminocyclopentane [II, R—R' = $(CH_2)_4$] F 158-159° (benzène-éther de pétrole). Littérature F 158-159° ([1b]) (Rdt 25 %) et le méthyl-1 cyclohexanol permet d'obtenir le D. B. du méthyl-1 amino-1 cyclohexane F 100-101° (alcool aq.). Littérature F 100-101° ([1b]) (Rdt 75 %).

Nous avons alors appliqué cette technique à des alcools secondaires possédant en α un groupe phényle, mais n'étant pas susceptibles de donner de transposition par suite de l'impossibilité de formation d'un carbonium tertiaire. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

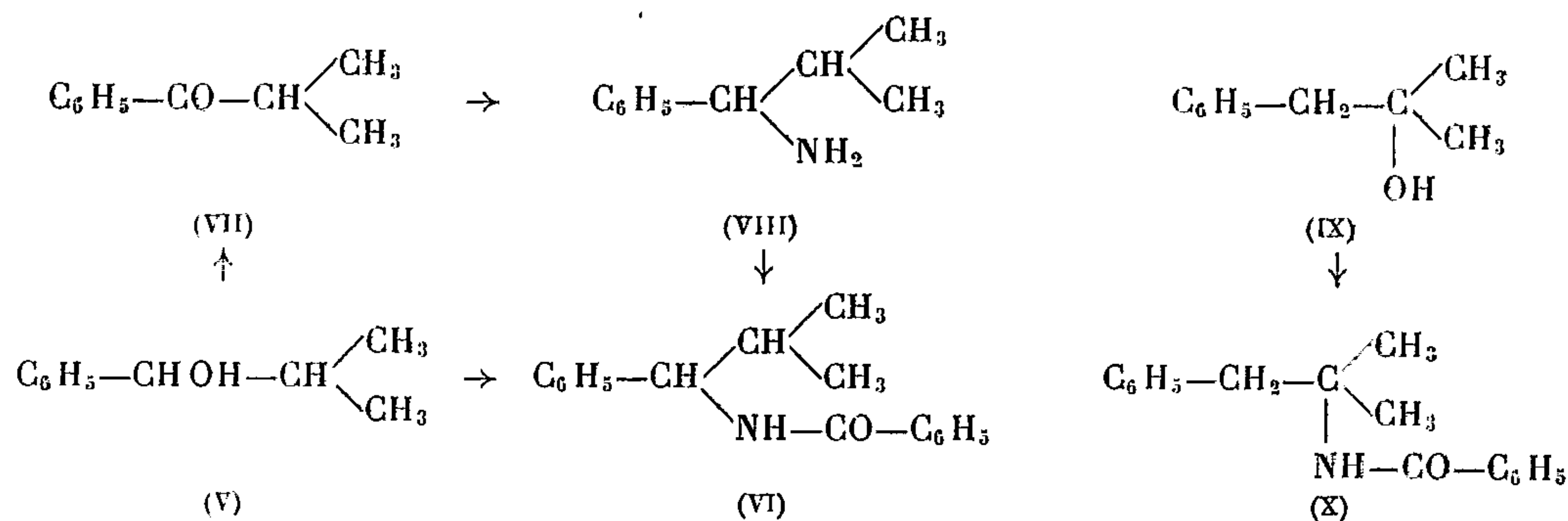
Obtention de dérivés benzoylés : $C_6H_5CHOHR \rightarrow$ (R)(C_6H_5)$>CHNHCOC_6H_5$

R.	Rdt (%).	F (°C).	Trouvé % N.	Référence.
CH_3	100	120-122	6,08	125° ([2])
C_2H_5	65	115	5,85	115-116° ([3])
C_6H_5	80	173	5,01	172° ([3])
$CH_2—C_6H_5$	66	177-178	4,58	177-178° ([4])

Par contre, lorsqu'on part d'un alcool alicyclique extranucléaire tel que le méthylcyclohexylcarbinol (III), on a montré que la réaction de Ritter se produit avec transposition et conduit à l'éthyl-1 amino-1 cyclohexane (I). Nous avons répété cette réaction en utilisant la nouvelle technique exposée plus haut pour vérifier que les conditions opératoires n'avaient pas d'influence sur le comportement de la réaction. En fait, on observe toujours la même transposition puisqu'on isole le dérivé benzoylé (IV) avec un rendement de 25 %, F 102-103° (benzène-éther de pétrole). Littérature F 103-104° ([14]).



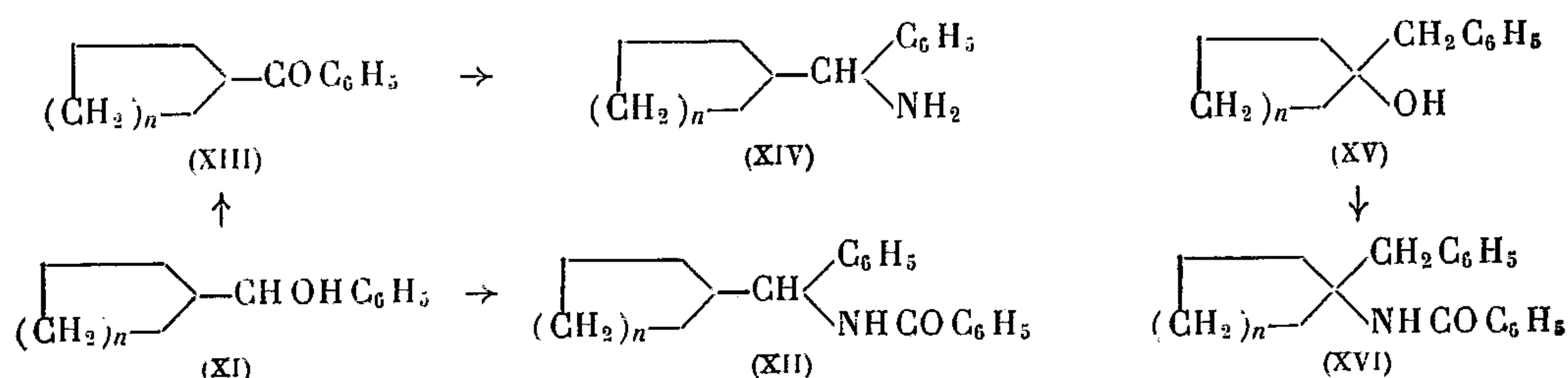
Nous avons alors envisagé d'étudier des α-phénylcarbinols susceptibles de conduire à des transpositions du même type. C'est le cas, par exemple, de l'isopropylphénylcarbinol (V) $É_{15}$ 110° qui ne donne qu'un seul D. B. : celui du phényl-1 méthyl-2 amino-1 propane (VI) (Rdt 98 %) F 140° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,63). L'absence de toute transposition a été démontrée par la synthèse du dérivé benzoylé (VI) par la voie classique : oxydation sulfochromique de l'alcool (V) en phénylisopropylcétone (VII) $É_{15}$ 102°; λ_{max}^{alc} 242 et 275 mμ, log ε 4,115 et 3,09; DNP F 155-156° (benzène-alcool) (trouvé %, N 17,1) et réaction de Leuckart au formamide pour passer à l'amine correspondante (VIII) $É_{15}$ 103° (Rdt 66 %) D. B. (VI) F 141° (alcool aq.). Nous avons enfin préparé le composé qui aurait pris



naissance si la transposition avait eu lieu. En effet, la réaction de Ritter sur le benzyldiméthylcarbinol (IX) ($É_{0,5}$ 69°), donne le D. B. (X) avec un rendement excellent de 95 %, F 113° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,59). Littérature F 112,5-113° ([5]).

Nous pouvons donner encore deux autres exemples qui illustrent l'absence de transposition au cours de la réaction de Ritter sur des α-phénylcarbinols. Le phénylcyclopentylcarbinol (XI, $n = 1$) a été obtenu par réaction de Grignard entre le benzaldéhyde et le bromure de cyclopentyl-magnésium, $É_{18}$ 150°. Par action du benzonitrile en milieu sulfurique, on isole, avec

un rendement quantitatif, le D. B. de substitution (XII, $n = 1$) F 165° (alcool) (trouvé %, N 5,13). En effet, le D. B. résultant d'une transposition a été difficilement obtenu (Rdt 10 %) par réaction de Ritter sur le benzyl-1 cyclopentanol (XV, $n = 1$) F 123° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,11). Littérature F 123,5-124° (5). De plus, la phénylcyclopentylcétone (XIII, $n = 1$) $É_{17}$ 140°, λ_{max}^{alc} 241, (274), 279 et (312) mμ, log ε 4,105, (3,04), 3,06 et (2,17); DNP F 144° (alcool), Littérature F 143-144° (6), donne, par réaction de Leuckart, l'amine correspondante (XIV, $n = 1$) $É_{17}$ 141° (Rdt 20 %) dont le D. B. (XII, $n = 1$) F 164° est identique à celui qu'on a précédemment obtenu.



La même étude a été réalisée sur le phénylcyclohexylcarbinol (XI, $n = 2$) $É_{0,5}$ 105-110°, qui donne un seul D. B. (XII, $n = 2$) F 211° (benzène-alcool) (trouvé %, N 4,80) (Rdt 90 %). Ce dérivé benzoylé est encore obtenu à partir de la phénylcyclohexylcétone (XIII, $n = 2$) F 58° (éther de pétrole), λ_{max}^{alc} 242,5, (272), 277 et (315) mμ, log ε 4,155, (3,085), 3,10 et (2,085); DNP F 202° (benzène). Littérature F 201-202° (6). La réaction de Leuckart fournit 25 % d'amine (XIV, $n = 2$) $É_{15}$ 160°, D. B. F 211°. D'ailleurs, une transposition aurait conduit obligatoirement au D. B. (XVI, $n = 2$) qu'il a été possible de préparer par réaction de Ritter sur le benzyl-1 cyclohexanol (XV, $n = 2$) $É_{0,5}$ 105°. Avec un rendement de 66 %, on isole le D. B. du benzyl-1 amino-1 cyclohexane (XVI, $n = 2$) F 103° (alcool aq.) (trouvé %, N 4,97). Littérature F 101,5-102° (5).

Il apparaît donc que la réaction de Ritter sur les α-phénylcarbinols procède sans transposition. Ce fait est dû à la présence du groupe phényle qui stabilise fortement l'ion carbonium secondaire initialement formé, interdisant ainsi toute migration prototropique et le passage à un carbonium tertiaire.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) *a.* R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 556; *b.* R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 596 et 600.

(2) W. Markwald et R. Meth, *Ber.*, 38, 1905, p. 801.

(3) M. Busch et L. Leefhem, *J. prak. chem.*, (2), 77, 1907, p. 1.

(4) R. Leuckart et H. Janssen, *Ber.*, 22, 1889, p. 1409.

(5) N. Korblum et D. C. Iffland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2138.

(6) R. P. Mariella et R. R. Raube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 521.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL dépose sur le Bureau de l'Académie une brochure intitulée : *The presentation of the first atoms for peace award to Niels Henrik David Bohr, October 24, 1957.*

M. PAUL FALLOT présente, de la part du Service géologique du Maroc dont il était le Conseiller, cinq fascicules des *Notes et Mémoires* de ce Service : nº 129, *Les Arthrodires du Dévonien supérieur du Tafilalet (Sud marocain)*, par JEAN-PIERRE LEHMAN; nº 130, *Étude géotechnique de la région de Casablanca (Géologie, matières premières minérales, sols)*, par J. DELARUE, JACQUES DESTOMBES et ANDRÉ JEANNETTE; nº 133, *Notes du Service géologique du Maroc*, tome 14; nº 134, *Lexique stratigraphique du Maroc*, par GEORGES CHOUBERT et ANNE FAURE-MURET. *Introduction*, par GEORGES CHOUBERT et JEAN MARÇAIS; nº 136, *Éléments d'hydraulique souterraine*, par EMMANUEL DE GÉLIS.

M. LOUIS FAGE donne le compte rendu du Colloque international tenu à Liège les 24 et 25 février 1958 sous la présidence du Professeur MARCEL DUBUISSON, Recteur de l'Université, à l'occasion de la création du CENTRE BELGE D'OCÉANOGRAPHIE ET DE RECHERCHES SOUS-MARINES. Il s'exprime en ces termes :

Cet Organisme est placé sous l'égide du Fonds National de la Recherche scientifique belge et a pour but de stimuler et coordonner en Belgique les recherches dans ce domaine.

A ce Colloque participaient, outre nos Collègues belges, des savants Allemands, Anglais, Danois, Hollandais, Italiens, Norvégiens et, parmi les Français, notre Confrère MAURICE FONTAINE, MM. PIERRE DRACH, YVES LE GRAND, JEAN-MARIE PÉRÈS, l'Ingénieur PIERRE WILLM et moi-même.

La brochure [1] que je remets à l'Académie et qui vient de paraître contient un *Avant-propos* du Professeur MARCEL DUBUISSON et le texte des Communications présentées. L'Océanographie physique et l'Océanographie biologique y ont chacune leur part.

Nous ne pouvons que souhaiter bonne chance à ce nouveau Centre Océanographique dont la création répond à la nécessité de la collaboration internationale dans ce domaine.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **Clément Bressou**, au XVIe **Congrès International Vétérinaire** qui aura lieu à Madrid, du 21 au 27 mai 1959;

M. **Maurice Fontaine**, au 78e **Congrès annuel de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences**, qui se tiendra à Angers, du 20 au 25 juillet 1959.

CORRESPONDANCE

MM. **Arvid Hedvall** et **Hermann Staudinger**, élus Correspondants pour la section des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, adressent leurs remercîments à l'Académie.

L'Académie est informée du **Colloque international** organisé par l'Université de Liège, qui aura lieu les 4 et 5 mai 1959, en liaison avec les 12e **Journées Internationales d'Étude des Eaux.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Ciba Foundation Symposium on Carcinogenesis : Mechanisms of Action.*

2° Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälle. *Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition* 1947-1948. Editor, Hans Pettersson. Volume VIII : *Sediment Cores from the Mediterranean Sea and the Red Sea.* Fasc. II.

3° *Anales de la Academia Argentina de Geografia* (Buenos Aires). 1.

4° Diverses Publications de l'Agence Internationale de l'Énergie atomique (Vienne).

(1) Centre belge d'Océanographie et de Recherches sous-marines. Journées des 24 et 25 février 1958.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur certains groupes résolubles.*
Note de M. **Masahiko Saito**, présentée par M. Paul Montel.

1. Lemme. — *Supposons qu'un groupe de Lie résoluble simplement connexe* G *opère sur un tore transitivement et presque effectivement. Alors le plus grand idéal nilpotent de l'algèbre de Lie de* G *est commutatif.*

Théorème 1. — *Soit* G, *un groupe de Lie résoluble, simplement connexe. Pour que* G *contienne un sous-groupe commutatif discret uniforme, il faut et il suffit que les trois conditions suivantes soient satisfaites :*

1° *l'algèbre dérivée* $\mathfrak{g}'$ *de l'algèbre de Lie* $\mathfrak{g}$ *de* G *est commutatif;*

2° *il existe une sous-algèbre* $\mathfrak{h}$ *de* $\mathfrak{g}$ *telle que* $\mathfrak{g}$ *se décompose en produit semi-direct de* $\mathfrak{h}$ *et de* $\mathfrak{g}'$*;*

3° *la restriction à* $\mathfrak{g}'$ *de la représentation adjointe de* G *est compacte.*

S'il en est ainsi, il suit de là que :

(i) *le plus grand idéal nilpotent* $\mathfrak{n}$ *de* $\mathfrak{g}$ *est commutatif et* $\mathfrak{n}$ *se décompose en produit direct de* $\mathfrak{g}'$ *et du centre de* $\mathfrak{g}$;

(ii) *la série centrale décroissante de* $\mathfrak{g}$ *se termine avec* $\mathfrak{g}'$, *c'est-à-dire* $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}'] = \mathfrak{g}'$. *Donc* $\mathfrak{g}'$ *est de dimension paire.*

Supposons d'abord les trois conditions satisfaites. Soit H, le sous-groupe analytique de G correspondant à $\mathfrak{h}$, et Φ la représentation de H sur $\mathfrak{g}'$ qui se déduit de la représentation adjointe de G. Alors le noyau de Φ est uniforme dans H, de sorte qu'il existe une base $X_1, \ldots, X_s$ de $\mathfrak{h}$ telle que $(\exp X_i) = 1$ $(1 \leqq i \leqq s)$. En ajoutant une base $X_{s+1}, \ldots, X_n$ de $\mathfrak{g}'$, nous avons les éléments $\exp X_i$ $(1 \leqq i \leqq n)$ engendrant un sous-groupe commutatif discret uniforme dans G.

Supposons ensuite que G contienne un sous-groupe commutatif discret uniforme D. Désignons par $\mathbf{P}$ la restriction à $\mathfrak{n}$ de la représentation adjointe de G. On a $\mathbf{P}(N) = \{1\}$, puisque $\mathfrak{n}$ est commutatif d'après le lemme (N désigne le sous-groupe analytique de G correspondant à $\mathfrak{n}$). D'un autre côté, on a $\mathbf{P}(D) = \{1\}$, puisque D est commutatif et uniforme. Donc $\mathbf{P}(G)$ s'identifie à l'image de l'espace compact G/DN [1] par une application continue, de sorte que $\mathbf{P}(G)$ est aussi compact. De plus, $\mathfrak{g}'$ et le dernier terme $\mathfrak{g}^{\infty}$ de la série centrale décroissante de $\mathfrak{g}$ coïncident; car, G^{∞} désignant le sous-groupe analytique correspondant à $\mathfrak{g}^{\infty}$, DG^{∞}/G^{∞} est un sous-groupe commutatif uniforme dans le groupe nilpotent G/G^{∞}, de sorte que G/G^{∞} est lui-même commutatif. On obtient donc la décomposition de $\mathfrak{n}$ en produit direct de $\mathfrak{g}'$ et du centre de $\mathfrak{g}$. Ensuite, il existe un élément L de $\mathfrak{g}$ tel que $[L, \mathfrak{g}'] = \mathfrak{g}'$. Soit $\mathfrak{h}$, le centralisateur de L dans $\mathfrak{g}$. Alors $\mathfrak{h}$ est une sous-algèbre commutative de $\mathfrak{g}$, et $\mathfrak{g}$ se décompose en produit semi-direct de $\mathfrak{h}$ et de $\mathfrak{g}'$, ce qui démontre le théorème 1.

Pour un tel groupe, on peut prendre une base L_i $(1 \leqq i \leqq r)$ de $\mathfrak{h}$ et

une base A_j, $B_j (1 \leq j \leq t)$ de $\mathfrak{g}'$ telles que

$$[L_i, A_j] = a_{ij} B_j, \qquad [L_i, B_j] = -a_{ij} A_j,$$

où tous les a_{ij} sont entiers. Donc toutes les racines de $\mathfrak{g}$ sont purement imaginaires et les rapports des valeurs des racines pour chaque membre de cette base sont rationnels.

2. En combinant le théorème 1 et le résultat de J. Hano ([2]), on obtient :

COROLLAIRE. — *Si un groupe de Lie résoluble simplement connexe* G *contient un sous-groupe commutatif discret uniforme,* G *admet une structure kählérienne invariante (à gauche ou à droite).*

THÉORÈME 2. — *Supposons qu'un groupe de Lie résoluble, simplement connexe,* G *de dimension paire satisfasse aux trois conditions du théorème* 1. *Il existe alors un sous-groupe commutatif discret uniforme* D *dans* G *et une structure kählérienne invariante à droite sur* G *tels que la structure kählérienne induite sur le tore complexe* G/D *soit de type algébrique.*

Prenons d'abord la base de $\mathfrak{g}$ déjà mentionnée. Alors les éléments $\exp 2\pi L_i$ $(1 \leq i \leq r)$, $\exp A_j$, $\exp B_j$ $(1 \leq j \leq t)$ engendrent un sous-groupe D commutatif discret uniforme dans G. Puisque $D \cap H$ est central dans G, la variété G/D se décompose en produit direct de $H/D \cap H$ et de $G'/D \cap G'$ (G' désignant le sous-groupe analytique de G correspondant à $\mathfrak{g}'$). Pour définir une structure kählérienne invariante à droite sur G, prenons, par rapport à ladite base, la matrice unité comme matrice de la forme bilinéaire g qui définit la métrique kählérienne, comme matrice de la structure complexe J de $\mathfrak{g}$, la matrice

$$\begin{pmatrix} \begin{matrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{matrix} & 0 & \\ 0 & \begin{matrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{matrix} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Tout élément x de G s'écrit uniquement sous la forme suivante :

$$x = \exp X \exp C, \qquad X = \sum_{i=1}^{r} x_i L_i, \qquad C = \sum_{j=1}^{t} (u_j A_j + v_j B_j).$$

Prenons deux bases de l'espace tangent à G en x. La première est la translatée à droite de la base de $\mathfrak{g}$. Les fonctions définies autour de x seront considérées comme fonctions de n variables réelles définies autour du point $(x_1, \ldots, x_r, u_1, v_1, \ldots, u_t, v_t)$. Leurs différentiations partielles par rapport à chaque variable constituent la deuxième base. La matrice de

transition de ces deux bases sera

$$\begin{array}{l} r\left\{ \vphantom{1} \right. \\ 2t\left\{ \vphantom{\begin{matrix}a\\b\\c\end{matrix}} \right. \end{array}\begin{pmatrix} 1 \cdots 1 & & \\ & \begin{matrix}\cos a_1 & -\sin a_1 \\ \sin a_1 & \cos a_1\end{matrix} & \\ & & \begin{matrix}\cdots \\ \cdots\end{matrix} \end{pmatrix}$$

Les matrices de g et de J en x par rapport à la deuxième base sont donc les mêmes que celles en l'élément unité. Puisque la deuxième base s'adapte à la décomposition de G en produit de H et de G', G se décompose comme variété kählérienne en produit direct de deux variétés kählériennes, H et G'. Par passage aux quotients, le tore kählérien G/D se décompose en produit direct de deux tores kählériens $H/D \cap H$ et $G'/D \cap G'$. On définit la forme bilinéaire E sur $H \times H$ par $E(x, y) = -g(JX, Y)$, où $x = \exp 2\pi T$ $y = \exp 2\pi Y$, X, $Y \in \mathfrak{h}$. On vérifie aisément les conditions de Riemann pour E, de sorte que $H/D \cap H$ est une variété abélienne. Il en est de même de $G'/D \cap G'$: le théorème 2 est donc démontré.

(1) G. D. Mostow, *Ann. Math.*, 60, 1954, p. 1-27.
(2) J. Hano, *Amer. J. Math.*
(3) M. Saito, *Sc. Pap. Coll. Gen. Ed. Univ. Tokyo*, 7, 1957, p. 157-168.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Interpolation d'espaces de Banach et applications.* Note (*) de M. **Emilio Gagliardo**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On donne deux espaces de Banach, A et B, avec $A \subset B$ et dense dans B, l'injection de A dans B étant continue. On définit et l'on étudie des espaces de Banach intermédiaires entre A et B, et l'on déduit des applications à l'étude de certaines classes de fonctions.

1. On donne deux espaces de Banach, A, B, avec $A \subset B$, A dense dans B, l'injection de A dans B étant continue.

Pour chaque $u \in B$, on désigne par $\Gamma(u)$ toute « courbe » $t \to v(t)$ avec :

(i) $t \to v(t)$ fonction continue pour $0 \leqq t < 1$ à valeurs dans A;

(ii) $v(0) = 0$ (origine de A et de B);

(iii) $v(t)$ à variation bornée dans B, $0 \leqq t \leqq t^*$, $t^* < 1$ quelconque; $\lim\limits_{t \to 1} v(t) = u$ dans B.

Évidemment, pour chaque $u \in B$, il y a toujours de telles courbes : si, par exemple, $\{v_n\}$ est une suite avec

$$v_0 = 0, \qquad v_n \in A \quad (n = 0, 1, \ldots), \qquad \lim_{n \to \infty} v_n = u \quad \text{dans B},$$

la courbe (linéaire par morceaux) donnée par

$$v(t) = (1-\tau)v_{n-1} + \tau v_n, \qquad n = \left[\frac{1}{1-t}\right], \qquad \tau = \frac{1}{1-t} - n, \qquad 0 \leqq t < 1,$$

vérifie (i), (ii) et (iii).

Étant donné $u \in B$, $\Gamma(u)$ et θ avec $0 < \theta < 1$, considérons la quantité

$$(1) \qquad \begin{cases} \displaystyle\int_{\Gamma(u)} \| v \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \, \| dv \|_B = \lim_{t^* \to 1} \lim_{\delta \to 0} \sum_i^{1 \ldots n} \| v(\tau_i) \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \, \| v(t_i) - v(t_{i-1}) \|_B, \\ (0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_{i-1} \leqq \tau_i \leqq t_i < \ldots < t_n = t^* < 1, \ \delta = \max | t_i - t_{i-1} |). \end{cases}$$

[I] Définition. — *On désigne par* $A^{1-\theta}B^{\theta}$, $0 < \theta < 1$, *l'ensemble des* $u \in B$ *tels que* (1) *existe finie pour au moins une courbe* $\Gamma(u)$; *on pose :*

$$(2) \qquad \| u \|_{A^{1-\theta}B^{\theta}} = \inf_{\Gamma(u)} \left(\int_{\Gamma(u)} \| v \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \, \| dv \|_B \right)^{\theta}.$$

[II] Théorème. — *On suppose* $A \subset B$, A *dense dans* B, *et l'injection de* A *dans* B *continue; alors* $\| u \|_{A^{1-\theta}B^{\theta}}$ *est une norme sur* $A^{1-\theta}B^{\theta}$, $0 < \theta < 1$; $A^{1-\theta}B^{\theta}$ *est un espace de Banach tel que :*

$A \subset A^{1-\theta}B^{\theta} \subset B$ (*algébriquement et topologiquement*);

A *est dense dans* $A^{1-\theta}B^{\theta}$, $A^{1-\theta}B^{\theta}$ *est dense dans* B.

Plan de la démonstration. — Il faut montrer d'abord que (2) satisfait à l'inégalité du triangle.

Étant donné u_1, $u_2 \in A^{1-\theta} B^\theta$, et $\varepsilon > 0$, on peut choisir $\Gamma(u_1)$, $\Gamma(u_2)$ telles que

$$I[\Gamma(u_i)] \equiv \left(\int_{\Gamma(u_i)} \| v \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| dv \|_B \right)^\theta < \| u_i \|_{A^{1-\theta} B^\theta} + \varepsilon \qquad (i = 1, 2, \ldots).$$

Il s'agit de construire une courbe $\Gamma(u_1 + u_2)$ telle que

$$I[\Gamma(u_1 + u_2)] \leqq I[\Gamma(u_1)] + I[\Gamma(u_2)].$$

On démontre qu'une telle courbe $\Gamma(u_1 + u_2)$ est donnée par $v = v_1 + v_2$, où $v_1 = v_1(t)$, $v_2 = v_2(s)$ varient respectivement sur $\Gamma(u_1)$, $\Gamma(u_2)$, les paramètres t, s étant liés de telle sorte que

$$\| v_2 \|_A \| dv_1 \|_B - \| v_1 \|_A \| dv_2 \|_B = 0.$$

On démontre ensuite que, A et B étant complets, $A^{1-\theta} B^\theta$ aussi est complet.

Si dans A et dans B on introduit deux nouvelles normes équivalentes aux anciennes, (2) se transforme en une norme équivalente.

[III] Remarque. — *Si l'on suppose de plus que l'injection de* A *dans* B *soit compacte, alors les injections de* A *dans* $A^{1-\theta} B^\theta$ *et de* $A^{1-\theta} B^\theta$ *dans* B *sont compactes.*

[IV] Remarque. — *La norme* (2) *est équivalente à la suivante :*

$$\| u \|_{A^{1-\theta} B^\theta} = \inf_{\{v_n\}} \left(\sum_{n}^{1\ldots\infty} \| v_n \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| v_n - v_{n-1} \|_B \right)^\theta,$$

$$v_0 = 0; \qquad v_n \in A \quad (n = 0, 1, \ldots); \qquad \lim_{n \to \infty} v_n = u \quad \textit{dans } B,$$

où l'on peut aussi se borner aux suites $\{ v_n \}$ *avec* $\| v_n \|_A \geqq \| v_{n-1} \|_A$.

2. Exemples. — 1° Soit K, ensemble compact de R^n, $A = L_\infty(K)$, $B = L_1(K)$. On a alors

$$A^{1-\theta} B^\theta = L_p(K) \qquad \text{avec} \quad p = \frac{1}{\theta}.$$

Si, dans le second membre de la définition (2), on introduit le facteur numérique $\theta^{-\theta}$ on a aussi, plus exactement :

$$\| u \|_{(L_\infty)^{1-\theta} (L_1)^\theta} = \| u \|_{L_{\frac{1}{\theta}}}.$$

2° Soit $A = H^{s'}(R^n)$, $B = H^{s''}(R^n)$, avec $s' > s''$, $H^s(R^n)$ = espace des distributions u sur R^n, tempérées, dont la transformée de Fourier $\hat{u}$ vérifie $\left(1 + \sqrt{\sum x_i^2} \right)^s \hat{u} \in L_2(R_n)$. On a alors

$$A^{\frac{1}{2}} B^{\frac{1}{2}} = H^{\frac{s' + s''}{2}}(R^n).$$

Si l'on introduit dans (2) le facteur numérique $\theta^{-\theta}$ on a aussi plus exactement :

$$\|u\|_{(H^{s'})^{\frac{1}{2}}(H^{s''})^{\frac{1}{2}}} = \|u\|_{H^{\frac{s'+s''}{2}}}.$$

D'autres résultats peuvent être obtenus en envisageant, au lieu de (2),

$$\inf_{\Gamma(u)}\left(\int_{\Gamma(u)} \|v\|_A^{\alpha} \|dv\|_A^{\beta} \|dv\|_B^{\gamma}\right)^{\frac{1}{\alpha+\beta+\gamma}} \qquad (\beta+\gamma=1).$$

3. Applications. — Soit $L_p(0, 1; E)$ l'espace des fonctions $u(t)$ mesurables et de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable pour $0 \leqq t \leqq 1$ à valeurs dans l'espace de Banach E. Soient A, B deux espaces de Banach satisfaisants aux hypothèses de [II].

[V] Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour que u_0 soit « trace » sur $t = 0$ d'une fonction $u(t)$ avec*

$$u(t) \in L_p(0, 1; A)$$
$$\frac{du(t)}{dt} \in L_p(0, 1; B) \qquad (p \geqq 1),$$

est

$$u_0 \in A^{1-\frac{1}{p}} B^{\frac{1}{p}} \qquad (\equiv B \text{ si } p = 1).$$

Dans ces hypothèses, $t \to u(t)$ est une fonction continue de $0 \leqq t \leqq 1$ dans $A^{1-1/p} B^{1/p}$ et l'on a

$$\|u_0\|_{A^{1-\frac{1}{p}} B^{\frac{1}{p}}} \leqq c' \left[\int_0^1 \left(\|u(t)\|_A^p + \left\|\frac{du(t)}{dt}\right\|_B^p\right) dt\right]^{\frac{1}{p}}$$

avec c' constante indépendante de u; et si l'on donne n'importe quel $u_0 \in A^{1-(1/p)} B^{1/p}$ il est possible de construire $u(t)$ tel que $u(0) = u_0$ et

$$\left[\int_0^1 \left(\|u(t)\|_A^p + \left\|\frac{du(t)}{dt}\right\|_B^p\right) dt\right]^{\frac{1}{p}} \leqq c'' \|u\|_{A^{1-\frac{1}{p}} B^{\frac{1}{p}}}.$$

Le problème résolu par le théorème [V] a été déjà résolu si A et B sont deux espaces de Hilbert, avec une caractérisation de la trace $u(0)$ en termes de décomposition spectrale, qui m'a été communiquée par M. J. L. Lions en me proposant d'introduire une notion d'espace « intermédiaire » entre deux espaces de Banach.

(*) Séance du 16 mars 1959.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Représentation des fonctions vectorielles par des intégrales de Laplace-Stieltjes et compacité faible.* Note de M. **Samuel Zaidman**, présentée par M. Paul Montel.

Suite des travaux antérieurs de l'auteur (1), (2), (3); on obtient, entre autres, une condition nécessaire et suffisante pour représenter $\vec{f}(s)$ par l'intégrale $\int_0^\infty e^{-st}\, d\vec{\alpha}(t)$, où $\vec{\alpha}(t) \in V_r^{I^+}$, dans tout espace de Banach.

1. Nous allons conserver les notations de (2); nous introduirons en plus la classe $V_s^{I^+}$ des fonctions $\vec{\alpha}(t)$, $t \in I^+$, $\vec{\alpha}(t) \in \mathfrak{X}$, qui sont à variation forte bornée sur I^+ dans le sens de Sirvint [c'est-à-dire des fonctions telles que l'ensemble formé avec les éléments de la forme $\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i [\vec{\alpha}(t_{i+1}) - \vec{\alpha}(t_i)]$, $\varepsilon_i = \pm 1$, $n = 1, 2, \ldots$ pour tous les systèmes finis $(t_1 < t_2 < \ldots < t_{n+1})$ dans I^+, est relativement compact *dans la topologie faible* de $\mathfrak{X}$]. Ces fonctions ont été étudiées récemment par D. A. Edwards (4), qui a montré que les limites $\vec{\alpha}(0+)$, $\vec{\alpha}(t+)$, $\vec{\alpha}(t-)$, $\vec{\alpha}(+\infty)$, existent pour tout $t > 0$ dans la topologie forte de $\mathfrak{X}$, $\vec{\alpha}(t+) = \vec{\alpha}(t-)$ sauf peut-être sur un ensemble au plus dénombrable et l'ensemble des valeurs de la fonction $\vec{\alpha}(t)$, $t \in I^+$, est séparable dans $\mathfrak{X}$. On peut normaliser une fonction $\vec{\alpha}(t)$ de $V_s^{I^+}$ en posant $\vec{\alpha}(t) = (1/2)[\vec{\alpha}(t+) + \vec{\alpha}(t-)]$; ainsi modifiée, elle reste dans $V_s^{I^+}$. L'intégrale $\int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, définie comme limite forte des intégrales de Riemann-Graves $\int_0^R g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, existe pour tout $g(t) \in C[I^+]$ [*voir* le lemme 2 dans (2)]. L'analogue du lemme 6.1 de (2) a lieu aussi si l'on remplace $V_G^{I^+}$ par $V_s^{I^+}$. De même, on peut énoncer un théorème de type Helly pour des suites de fonctions de $V_s^{I^+}$, analogue du lemme 8 de (2); mais il faut remplacer la convergence forte par la convergence faible, et la compacité par la compacité faible (relative). Enfin, l'opération T de $C[I^+]$ à $\mathfrak{X}$, donnée par $Tg = \int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, est faiblement compacte.

Nous dirons que la fonction $\vec{f}(s)$, $s < 0$, $\vec{f}(s) \in \mathfrak{X}$, vérifie la condition $(\vec{A}'_1)$ si elle est indéfiniment fortement dérivable et si l'ensemble $\vec{V}[\vec{f}(.)]$ des éléments de $\mathfrak{X}$ de la forme

$$\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i,k} \int_{t_i}^{t_{i+1}} L_{k,u}[\vec{f}(.)]\, du, \qquad \text{où } n = 1, 2, \ldots, k = 1, 2, \ldots, \varepsilon_{i,k} = \pm 1,$$

est relativement faiblement compact dans $\mathfrak{X}$. On a alors le

Théorème 1. — *Soit $\mathfrak{X}$ un espace de Banach arbitraire. Alors la condi-*

tion $(\vec{A}'_4)$ *est nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction normalisée* $\vec{\alpha}(t) \in V_s^{1+}$, *telle que*

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st}\, d\vec{\alpha}(t) \qquad (s > 0). \tag{1}$$

La nécessité de la condition se démontre comme dans le théorème 3 de (²).

Pour démontrer la suffisance, nous utilisons une méthode différente de celle de (²) (th. 3), méthode qui n'utilise plus un théorème du type Helly vectoriel, mais seulement les théorèmes scalaires de Widder de représentation et d'inversion [Widder (⁵), chap. VII, th. 12*a* et 7*a*].

Du théorème 1 et du lemme analogue au lemme 6.1 de (²), il *résulte* que, pour une fonction $\vec{f}(s)$ satisfaisant à la condition $(\vec{A}'_4)$, l'intégrale $\int_{0+}^{t} L_{k,u}[\vec{f}(.)]\, du$ existe comme limite forte. Mais on pourrait donner une condition $(\vec{A}''_4)$ qui serait aussi nécessaire et suffisante pour avoir (1), entièrement analogue à la condition $(\vec{A}'_2)$ de (²) et dans laquelle l'existence de $\int_{0+}^{t} L_{k,u}[\vec{f}(.)]\, du$ comme limite forte serait une hypothèse *a priori*. Nous avons préféré la formulation du texte pour des raisons qui apparaissent claires en (³).

2. Pour ce qui suit, est essentiel le fait que, si $\vec{\alpha}(t) \in V_r^{1+}$, alors $\vec{\alpha}(t) \in V_s^{1+}$; la démonstration de ce résultat, suggéré à l'auteur par M. N. Dinculeanu peut se faire ainsi :

L'opération T de C [I⁺] à $\mathfrak{X}$, donnée par $Tg = \int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, où $\vec{\alpha}(t) \in V_r^{1+}$, est une opération *majorée* [*voir* N. Dinculeanu (⁶)]; elle peut être alors représentée [*voir* (⁶)] par une mesure vectorielle au sens de Bartle, Dunford, Schwartz [*voir* (⁷)] et elle est donc faiblement compacte et peut se représenter par $Tg = \int^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}_1(t)$, où $\vec{\alpha}_1(t) \in V_s^{1+}$ (*voir* (⁴) où la démonstration est donnée pour C[o, 1]). Le théorème d'unicité donne alors, en supposant les fonctions $\vec{\alpha}(t)$ et $\vec{\alpha}_1(t)$ normalisées, l'égalité $\vec{\alpha}(t) = \vec{\alpha}_1(t)$, et donc $\vec{\alpha}(t) \in V_s^{1+}$.

Nous pouvons maintenant énoncer le résultat essentiel de cette Note :

THÉORÈME 2. — *Soit* $\mathfrak{X}$ *un espace de Banach arbitraire. La fonction* $\vec{f}(s)$, $s > 0$, $\vec{f}(s) \in \mathfrak{X}$, *peut être représentée par*

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st}\, d\vec{\alpha}(t), \qquad \text{où} \quad \vec{\alpha}(t) \in V_r^{1+},$$

si et seulement si :

a. elle est indéfiniment fortement dérivable;

b. on a

$$\int_0^\infty \| L_{k,u}[\vec{f}(.)] \|\, du \leq M \qquad (k = 1, 2, \ldots);$$

c. l'ensemble $\vec{V}[\vec{f}(.)]$ *est relativement faiblement compact dans* $\mathfrak{X}$.

La nécessité découle du fait que $\vec{\alpha}(t) \in V_s^{1+}$, des théorèmes 1 et 10.3.5 de E. Hille [8].

La suffisance résulte du théorème 1 et du lemme analogue au lemme 6.1 de [2] comme dans le théorème 2 de [2].

3. Malgré tous nos efforts, nous n'avons pas réussi à établir (dans un espace de Banach général) si la condition *c* peut être ou non éliminée dans le théorème 2 [Dans les espaces de Banach, faiblement complets par des suites, cela est possible, *voir* [3], th. 2.]

On peut concentrer la difficulté dans l'espace C[o, 1], comme le montre le théorème suivant, qui n'a aucun rapport avec la compacité faible.

Théorème 3. — *Si, dans l'espace* $\mathfrak{X} = C[0, 1]$, *toute fonction* $\vec{f}(s)$, $s > 0$, $\vec{f}(s) \in \mathfrak{X}$, *vérifiant a et b, peut être représentée par une fonction* $\vec{\alpha}(t) \in V_r^{1+}$, $t \in I^+$, $\vec{\alpha}(t) \in \mathfrak{X}$, *alors cela est possible dans tout espace de Banach.*

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 397.
(2) *Ann. Math.*, 68, n° 2, septembre 1958.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 905.
(4) *Quart. J. Math. Oxford*, 2e série, 8, 1957, p. 58-67.
(5) *The Laplace Transform*, Princeton University Press, 1946.
(6) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2328.
(7) *Canad. J. Math.*, 7, n° 3, 1955, p. 289.
(8) *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés différentielles des fonctions réelles d'une variable réelle, jouissant de la propriété de Darboux.* Note de M. **Marius Iosifescu**, présentée par M. Paul Montel.

Extension, par un procédé uniforme, aux fonctions jouissant de la propriété de Darboux, de certaines propriétés différentielles données, pour les fonctions continues, par S. Stoïlow, S. Saks, A. Marchaud et S. Minakshisundaram. Précision pour un résultat de S. Marcus.

1. Soit f, une fonction réelle finie, définie sur (a, b). Désignons par $D^+f(x_0)$, $D_+f(x_0)$ et $D^-f(x_0)$, $D_-f(x_0)$ les nombres dérivés supérieur et inférieur à droite, respectivement à gauche de f en x_0. Les nombres dérivés $D^+f(x_0)$ et $D_-f(x_0)$ ou $D^-f(x_0)$ et $D_+f(x_0)$ sont dits opposés. Nous entendons par « ensemble de niveau t » l'ensemble $E_t = \{x; a < x < b, f(x) = t\}$. Un point $x_0 \in E_t$ est de première espèce, respectivement de deuxième espèce, pour E_t s'il est un point d'accumulation unilatérale respectivement, bilatérale pour E_t.

2. En utilisant seulement le théorème de Lebesgue sur la dérivabilité presque partout des fonctions monotones, on démontre :

THÉORÈME 1. — *Si f jouit de la propriété de Darboux sur (a, b) alors, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de (a, b) : en chaque $x \in E_t$ de première espèce dans E_t il existe un nombre dérivé (fini ou infini) qui est égal au nombre dérivé opposé; en chaque point isolé dans son ensemble de niveau il existe une dérivée unique (finie ou infinie).*

Ce théorème contient certains résultats de A. Marchaud ([1]) et S. Marcus ([2]).

La méthode de démonstration du théorème 1 permet de déduire, par une voie simple, le théorème de Denjoy-Young-Saks concernant les nombres dérivés d'une fonction réelle finie arbitraire d'une variable réelle.

THÉORÈME 2. — *Si f jouit de la propriété de Darboux sur (a, b) alors, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs de t : en chaque point $x \in E_t$ de première espèce pour E_t, il existe un nombre dérivé (fini ou infini) qui est égal au nombre dérivé opposé; en chaque point $x \in E_t$ isolé dans E_t, il existe une dérivée unique (finie ou infinie).*

Pour les fonctions continues, ce théorème a été donné par M. S. Stoïlow ([3]).

On dit qu'une fonction réelle f, d'une variable réelle, possède la propriété T_1 de Banach si les valeurs prises par f une infinité de fois forment un ensemble de mesure nulle.

THÉORÈME 3. — *Une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'une fonction jouissant de la propriété de Darboux possède la propriété T_1 de Banach est que l'ensemble des valeurs prises par f aux points où il n'y a pas de dérivée (finie ou infinie) soit de mesure nulle.*

Pour les fonctions continues, la condition ci-dessus est aussi suffisante, comme il résulte d'un théorème de Saks (4).

THÉORÈME 4. — *Soit f une fonction jouissant de la propriété de Darboux. Une condition nécessaire et suffisante pour que le complémentaire de l'ensemble des valeurs prises par f aux points où f possède une dérivée (finie ou infinie) soit de mesure nulle est que, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs de t, chaque ensemble de niveau de f contienne un point isolé.*

THÉORÈME 5. — *Soit f une fonction jouissant de la propriété de Darboux. Une condition nécessaire et suffisante pour que l'ensemble des valeurs prises par f aux points où elle possède une dérivée (finie ou infinie) soit de mesure nulle est que, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs de t, chaque ensemble de niveau de f soit dense en lui-même.*

Pour les fonctions continues, une partie du théorème 5 (la nécessité de la condition) a été donnée par S. Minakshinsundaram (5) et retrouvée par S. Marcus (6) comme une conséquence rapide du théorème de S. Stoïlow cité ci-dessus.

Les démonstrations de ces théorèmes seront publiées dans un périodique roumain.

(1) *Fund. Math.*, 20, 1933, p. 116.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2345, th. 1.
(3) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 807 ou *Bull. Soc. Math. Fr.*, 53, 1925, p. 135-148.
(4) *Fund. Math.*, 17, 1931, p. 129-131.
(5) *J. Indian Math. Soc.*, 4, 1940, p. 31-33.
(6) *Rev. math. pures et appl.*, 2, 1957, p. 409-412.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Symétrie et dissymétrie des produits de variables aléatoires.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Paul Montel.

Les produits de variables aléatoires semblent n'avoir jamais fait l'objet d'une étude systématique. Dans un travail en cours d'impression, l'auteur s'est efforcé de combler cette lacune. Il indique ici quelques formules qui sont sans doute ce qu'il y a de plus nouveau dans ce travail, et résume les méthodes qu'il a employées pour l'étude de l'arithmétique multiplicative des variables aléatoires.

1. Soit $X = UV$ le produit de deux variables aléatoires réelles et indépendantes, U et V. Désignons par $F(x)$, $F_1(x)$ et $F_2(x)$ les fonctions de répartition de X, U et V, et posons

$$G(x) = F(x) + F(-x) - F(+0) - F(-0).$$

Cette fonction, identiquement nulle si la loi de X est symétrique, et seulement dans ce cas, mesure la dissymétrie de X. Elle est continue et nulle à l'origine. Comme elle est paire, il suffit de se la donner sur la demi-droite $(0, \infty)$, où sa variation totale est $\leqq 1$. A ces conditions près, elle est quelconque.

Nous désignerons par ξ_h $(h = 1, 2, \ldots)$ ses points de discontinuité à droite de l'origine, et poserons $\alpha_h = G(\xi_h + 0) - G(\xi_h - 0)$. Nous désignerons par $g(x)$ sa dérivée (ou sa distribution dérivée), et poserons

$$E_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha \, dG(x), \qquad \overline{E}_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha \, |dG(x)| \qquad (\alpha \text{ réel}).$$

Les lettres F, G, g, ξ_h, α_h, E_α et $\overline{E}_\alpha$ seront remplacées par F_1, G_1, g_1, η_k, β_k, E'_α et $\overline{E}'_\alpha$ s'il s'agit de U et par F_2, G_2, g_2, ζ_l, γ_l, E''_α et $\overline{E}''_\alpha$ s'il s'agit de V. On a alors la relation fondamentale

$$G(x-0) = \int_0^\infty G_2\left(\frac{x}{u} - 0\right) dG_1(u) \tag{1}$$

qui, dans le cas où U et V (et par suite X) sont presque sûrement positifs, se réduit à la relation bien connue qui lie F, F_1 et F_2. Si les fonctions G_1 et G_2 sont absolument continues, on a presque partout

$$g(x) = \int_0^\infty g_1(u) g_2\left(\frac{x}{u}\right) \frac{du}{u}, \tag{2}$$

tandis que la formule

$$g(x) = \int_0^\infty g_2\left(\frac{x}{u}\right) dG_1(u) \tag{3}$$

où $g(x)$ et $g_2(x)$ sont des distributions, est vraie sans condition restrictive. Pour les discontinuités, qu'il s'agisse ou non de lois totalement discon-

tinues, on a

$$\alpha_h = \sum_{\eta_k \zeta_l = x_h} \beta_k \gamma_l, \tag{4}$$

tandis que la somme analogue, pour un x qui n'est pas un x_h, est nulle. Si les discontinuités de $G_1(x)$ et $G_2(x)$ sont connues, on a ainsi toutes celles de $G(x)$. Enfin, pourvu que $\overline{E}'_\alpha$ et $\overline{E}''_\alpha$ soient finis, on a

$$E_\alpha = E'_\alpha E''_\alpha. \tag{5}$$

Si $\overline{E}'_\alpha = \infty$, $\overline{E}_\alpha$ est aussi infini, sauf si $G_1(x)$ est identiquement nul; dans ce cas, $G(x) = 0$, donc $\overline{E}_\alpha = E_\alpha = 0$.

2. Il résulte évidemment de (1) que, pour que la loi de X soit symétrique, il suffit qu'une des variables U et V dépende d'une loi symétrique. La réciproque n'est pas exacte. On le déduit aisément d'un théorème de A. Khintchine d'après lequel l'équivalence en loi de $U + V_1$ et $U + V_2$ n'entraîne pas nécessairement celle de V_1 et V_2. Par contre, des conditions assez peu restrictives, relatives, soit à X, soit à U et V, suffisent pour que la réciproque soit exacte. Ainsi, si la loi de X est totalement discontinue et que les valeurs de $|X|$ à probabilités positives puissent être rangées en une suite monotone et bien ordonnée, la symétrie de cette loi implique qu'un au moins des facteurs U et V dépende d'une loi symétrique.

3. Indépendamment de cette étude de la dissymétrie, il existe toute une arithmétique multiplicative des lois de probabilité, analogue à leur arithmétique additive. Celle-ci étant maintenant bien connue, la manière la plus naturelle pour étudier l'arithmétique multiplicative consiste à la ramener par l'emploi des logarithmes à l'arithmétique additive. Si les variables étudiées sont presque sûrement positives, les principaux problèmes sont ainsi résolus. Le cas des variables aléatoires pouvant s'annuler (avec des probabilités positives) ne présente aucune difficulté essentielle; on élimine la valeur 0, pour X par exemple, en introduisant une variable X' dont la loi est la loi conditionnelle de X dans l'hypothèse $X \neq 0$. Enfin, si les deux signes sont possibles, il faut appliquer à $(\log X)/2\pi i$ la théorie des variables aléatoires définies mod 1, développée dans un travail antérieur de l'auteur [1]. On peut ainsi, lorsque les lois de X et de U sont données, reconnaître si X est de la forme $X = UV$ (U et V étant indépendants). On peut aussi établir la forme générale des lois indéfiniment divisibles au point de vue de la multiplication.

Une méthode toute différente consiste à utiliser la relation bien connue $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}'_n \mathcal{E}''_n$ entre les moments d'ordre n de X, U et V. Elle permet, dans certains cas, de déterminer la loi de V quand on connaît celles de U et de $X = UV$. On est alors conduit à utiliser les travaux bien connus de A. Denjoy, T. Carleman et S. Mandelbrojt. Signalons en particulier que, si la loi de $X = UV$ est déterminée par ses moments, et si $\Pr(X \neq 0) > 0$, les lois de U et V sont déterminées par leurs moments. Si X a plusieurs

représentations de la forme X = UV, cet énoncé s'applique naturellement à toutes ces représentations.

(1) P. Lévy, *Bull. Soc. math. Fr.*, 67, 1939, p. 1-41. En réalité, dans ce travail, nous n'avons étudié que le cas des variables réelles définies mod 1. L'extension au cas de variables complexes n'utilise que des principes aujourd'hui bien connus.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la réalisation expérimentale d'un milieu pratiquement infini en régime non permanent.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

En régime non permanent, un choix convenable des frontières à partir de paramètres caractéristiques de l'écoulement peut permettre de réaliser les conditions du milieu pratiquement infini, au moins pour certaines régions de l'écoulement.

La réalisation expérimentale du milieu pratiquement infini dans le cas d'un mouvement permanent se heurte souvent aux difficultés inhérentes aux limites qu'imposent les frontières de l'écoulement. En régime non permanent toutefois, un choix convenable de ces frontières à partir de paramètres caractéristiques de l'écoulement peut permettre une telle réalisation pour certaines régions de celui-ci, ainsi que se propose de le montrer la présente Note.

L'exemple choisi se rapporte au mouvement laminaire créé dans un liquide par entraînement visqueux sous l'effet du déplacement d'un plan (P) horizontal indéfini xOy oscillant le long de Ox suivant une loi sinusoïdale d'amplitude a_0 et de fréquence n. Le liquide est interposé entre (P) et un plan fixe (P') parallèle au premier et placé à la distance h en dessous de celui-ci. On étudie l'amplitude a du mouvement liquide le long d'une normale Oz descendante.

Développant un calcul de M. Brillouin [1], la relation suivante peut être établie

$$\left(\frac{a}{a_0}\right)^2 = \frac{\operatorname{ch} 2\tau(h-z) - \cos 2\tau(h-z)}{\operatorname{ch} 2\tau h - \cos 2\tau h}, \tag{1}$$

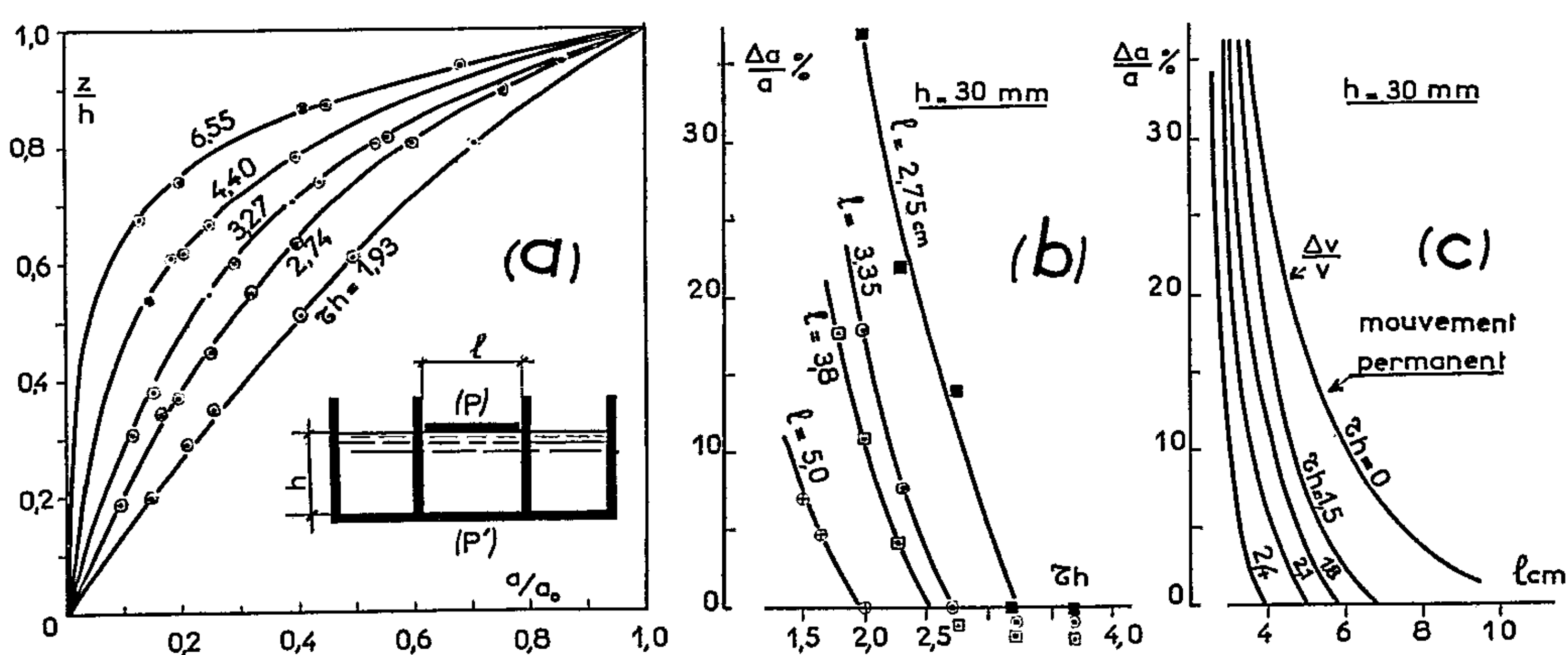
dans laquelle $\tau = (\pi n/\nu)^{1/2}$, ν étant la viscosité cinématique du liquide. L'analyse dimensionnelle montrerait d'ailleurs que l'on doit avoir ici

$$\frac{a}{a_0} = f(\tau z, \tau h).$$

On se propose de comparer les résultats donnés par (1) à ceux observés dans un montage expérimental réalisant au mieux les données ci-dessus, et d'étudier notamment l'influence sur ces derniers de la présence de parois latérales limitant transversalement le milieu en mouvement.

Dans ce montage, (P) est constitué par une plaque horizontale en plexiglas de largeur l et de longueur 700 mm, qu'on entraîne d'un mouvement sinusoïdal le long de son grand axe (*fig. a*). La face inférieure de la plaque est en contact avec la surface libre d'un volume d'huile de vaseline contenue dans un récipient parallélipipédique de section relativement grande (360 × 1600 mm²), dont le fond joue le rôle du plan fixe (P'). Deux parois latérales collées normalement à ce fond, écartées de l et longues de 500 mm

chacune, encadrent la plaque oscillante. On étudie par photographie l'amplitude a du mouvement liquide dans le plan vertical défini par le grand axe de la plaque mobile, à mi-distance des extrémités de cette dernière, lorsqu'on fait varier a_0, h, n, ν (par la température de l'expérience), ceci pour diverses valeurs de l. Les dimensions longitudinales de la plaque mobile et de la cuve sont choisies assez grandes vis-à-vis de l'écartement l pour réduire l'influence parasite des zones d'extrémité dans la zone étudiée (réflexion d'ondes de surface, effets de bout, etc.).



La comparaison du rapport a/a_0 mesuré à celui calculé à partir de (1) se révèle bonne (*fig. a*, dans laquelle les courbes en trait plein représentent le rapport calculé), sous réserve que la dimension transversale l du liquide oscillant entre les parois latérales satisfasse aux conditions précisées ci-après. Les résultats ainsi obtenus constituent en même temps une vérification de similitude des viscosités et des dimensions linéaires verticales du liquide en oscillation. Les limites explorées correspondent aux données suivantes : $21,1 \leqq a_0 \text{ mm} \leqq 30,0$, $25,8 \leqq h \text{ mm} \leqq 43,5$, $0,30 \leqq n\, s^{-1} \leqq 2,22$, $1,52 \leqq \nu \text{ c. g. s.} \leqq 3,25$.

L'influence de la largeur l sur le phénomène est étudiée en donnant à ce paramètre diverses valeurs et en mesurant, pour chacune d'elles et en fonction du paramètre adimensionnel τh, l'écart relatif $\Delta a/a$ relevé entre l'amplitude du mouvement à mi-distance des plaques (P), (P′) et celle que donnerait (1) pour une largeur infiniment grande. La figure b montre que, pour chaque valeur de l, existe une valeur de τh au-dessus de laquelle cet écart est inférieur à la limite appréciable. Les conditions de milieu infini pour la zone centrale du liquide en mouvement seront donc obtenues, au moins pratiquement, si la dimension transversale de ce liquide (comptée parallèlement au plan oscillant) est au moins égale à une valeur d'autant plus grande que le paramètre $\tau h = (\pi n/\nu)^{1/2}\, h$ (qui est un nombre de Reynolds) est lui-même plus petit. Ceci traduit sans doute le fait que la couche limite aux parois latérales n'atteint pas ici la zone centrale durant l'oscillation.

Il a été jugé intéressant d'associer à ces résultats ceux du cas limite pour lequel la plaque mobile serait animée d'une translation uniforme, en comparant, par exemple, à défaut d'amplitudes, la vitesse v que prendrait le liquide à mi-hauteur lorsque le milieu est infiniment large à la vitesse correspondante du milieu limité transversalement. Dans ce dernier cas, la distribution des vitesses peut être rapidement déterminée par analogie rhéoélectrique (papier Télédeltos). La figure *c* confirme bien qu'ici, où le mouvement est permanent, les conditions de milieu infini ne peuvent être, en principe, obtenues que si la largeur de la plaque mobile est elle-même infinie.

Une étude semblable a été faite sur les déphasages le long de la verticale, ainsi que pour un mouvement oscillatoire plan avec surface libre (fond oscillant). Elle a donné des résultats analogues, dans leur principe, aux précédents.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) M. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Gauthier-Villars, 1907, 1re partie, p. 53.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Constitution d'une plaque fluxmétrique et de son dispositif d'étalonnage.* Note (*) de MM. **Jean Mathieu** et **Édouard Lepicard**, présentée par M. Henri Villat.

La construction d'une plaque fluxmétrique et de son dispositif d'étalonnage a été faite et l'on a pu comparer les indications brutes des thermocouples de la plaque léchée par un jet d'air chaud, à celles affectées des coefficients d'étalonnage.

Plaque fluxmétrique. — Un des éléments essentiels du montage décrit dans une précédente Note [1] est la plaque fluxmétrique.

Le matériau qui la constitue est un produit stratifié composé de couches de tissu de verre imprégné de résine synthétique polymérisée. Des éléments thermoélectriques différentiels noyés dans l'épaisseur de la plaque au moment de sa fabrication constituent les fluxmètres. La plaque de $0{,}9 \times 1{,}6$m en contient 70, principalement disposés sur l'axe et dans son voisinage. Pour assurer leur position géométrique, ces éléments sont préalablement montés sur une plaque primaire de 6 mm d'épaisseur, laquelle est prise lors de la coulée définitive entre deux couches de résine. L'une assure le collage de l'ensemble à la dalle de duralumin léchée par l'eau de refroidissement, l'autre rend la surface aérodynamique lisse. La plaque finie a 10 mm d'épaisseur. Les éléments thermoélectriques choisis sont constitués de fils de 2/10e de millimètre de diamètre en chromel-constantan. La dalle de duralumin de 10 mm d'épaisseur, qui est sensiblement à la température de l'eau de refroidissement, constitue une surface isotherme. On s'assure du bon contact eau-métal en disposant une série de purgeurs qui éliminent constamment les bulles d'air.

Fluxmètre étalon. — La mise en place des couples est bien réalisée, mais on a prévu un étalonnage de la plaque car le coefficient de conductibilité thermique du produit stratifié n'est pas connu avec précision.

Le principe du fluxmètre est le suivant : envoyer une quantité de chaleur à travers une surface définie de la plaque. A chaque valeur du flux correspond un signal E des éléments fluxmétriques. La courbe d'étalonnage relie E au flux de chaleur.

Le fluxmètre étalon comprend :

— un élément chauffant en cuivre rouge de 250 mm de diamètre et de 15 mm d'épaisseur sur lequel est bobiné à plat du fil résistant, la chaleur étant produite électriquement;

— un anneau de garde constitué de façon identique;

— un anneau de surchauffe;

— une enceinte de garde.

Le contact thermique entre l'élément de mesure et l'élément de garde d'une part et la plaque d'autre part est assuré par du mercure. Une collerette isolante découpe le bain de mercure et assure un découplage ther-

mique entre élément de mesure et de garde. L'enceinte chauffante emplie de matériau isolant évite également les fuites thermiques. Les éléments de garde sont portés à la même température que l'élément central. Le réglage est assuré :

— pour l'anneau de garde, avec une précision supérieure à $\pm$ 0,1° C en

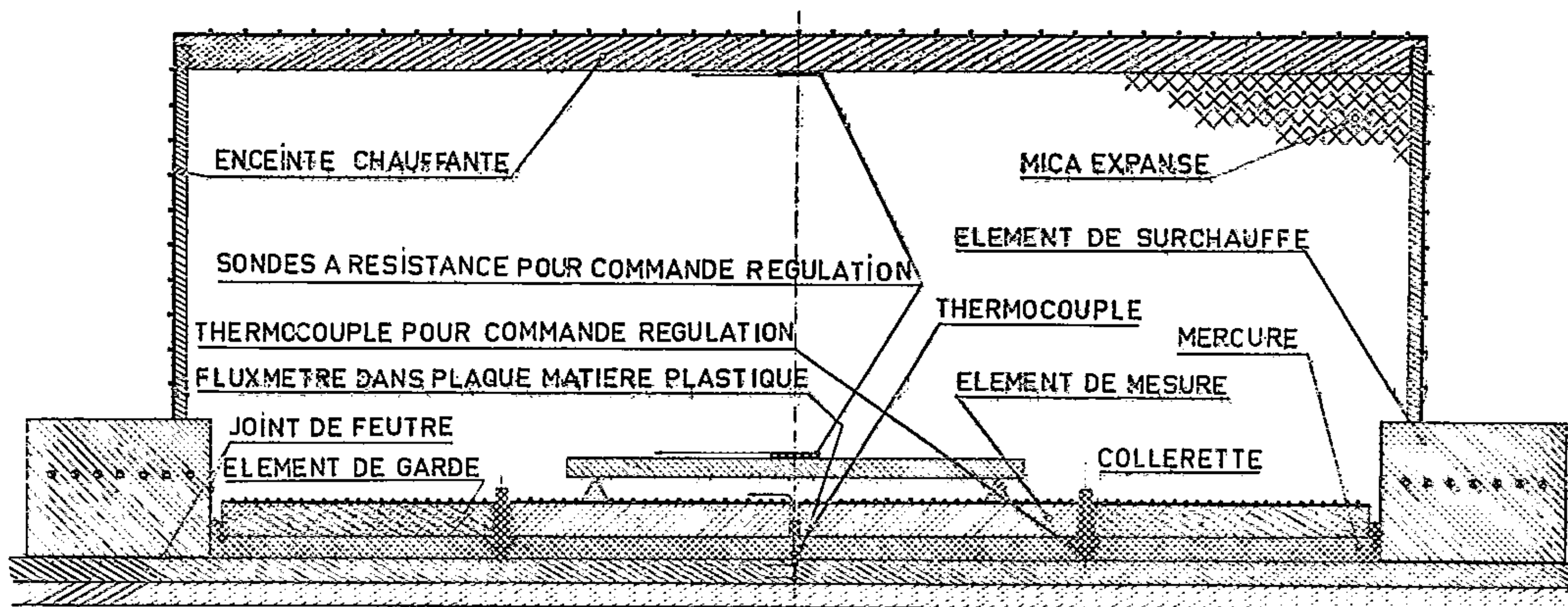


Fig. 1.

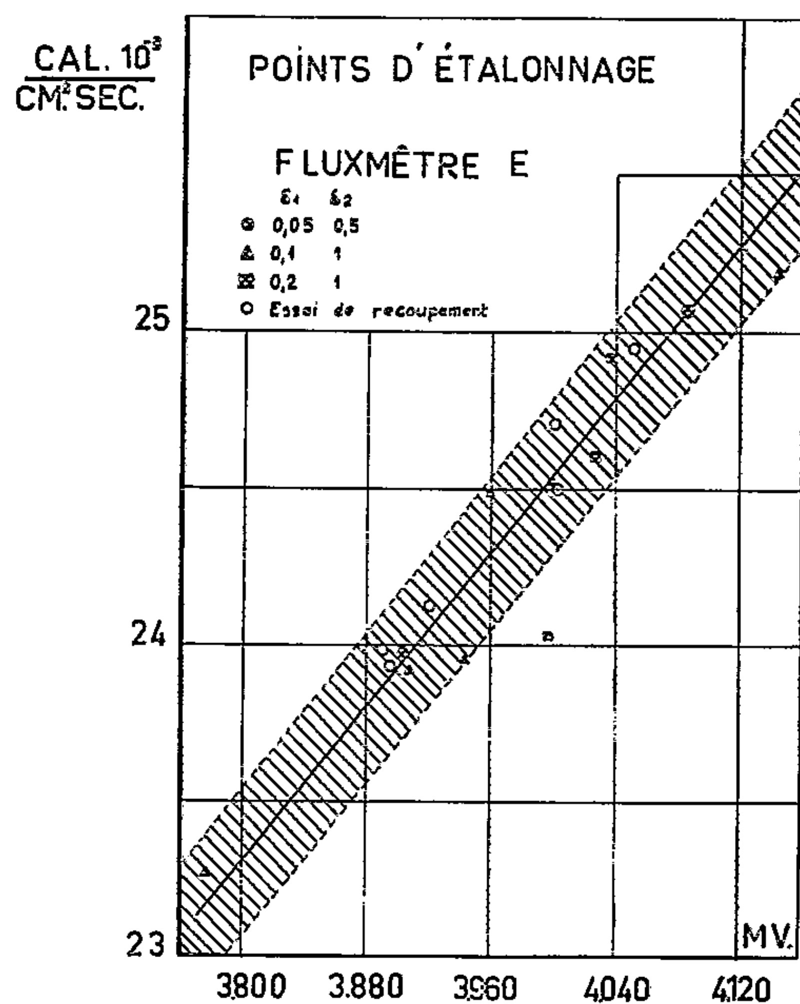


Fig. 2.

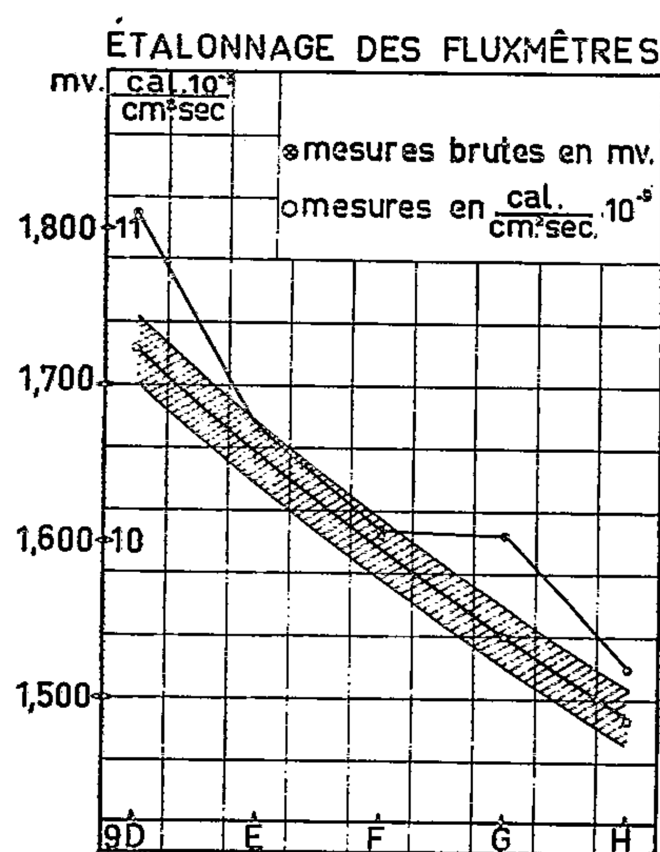


Fig. 3.

moyenne, par une régulation automatique qui utilise comme éléments sensibles des thermocouples différentiels montés sur la collerette;

— pour l'enceinte de garde, avec une précision supérieure à $\pm$ 0,5° C, par une autre régulation automatique qui utilise comme éléments sensibles deux sondes à résistance;

— pour l'anneau de surchauffe, manuellement.

Les fluxmètres sont repérés dans le sens de l'écoulement par des lettres...

D E F G H .... ε_1 désigne l'écart absolu de température entre l'élément de mesure et l'anneau de garde, ε_2 l'écart entre l'élément de mesure et l'enceinte de garde. La dispersion des points ronds, qui correspondent aux meilleures conditions d'équilibre permises par le dispositif, par rapport à une droite d'étalonnage, est inférieure à ± 1 % (zone hachurée de la figure 2).

Les mesures brutes en millivolts, relatives aux différents fluxmètres de la plaque, obtenues lors d'un essai aérodynamique s'alignent à ± 1 % après transformation en cal. 10^{-3}/cm^2.s au moyen des constantes d'étalonnage propres à chaque fluxmètre.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1771; *Book of A. S. T. M. Standards*, C 177, n° 45, 1952, p. 848-856.

(2) L. HEYBERGER, *Revue Mesures*, 104, 1946, p. 155-161.

(3) A. PASCAL, *Ann. Inst. techn. Bâtiment et Travaux Publics*, 90, 1955, p. 584-598.

(4) J. D. VERSCHOOR, P. GREEBLER et N. J. MANVILLE, *Trans. A. S. M. E.*, 74, 1952, p. 961 et suiv.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

AÉROMAGNÉTODYNAMIQUE. — *Sur la structure de certaines ondes de choc dans un fluide conducteur en présence d'un champ magnétique.* Note de M. **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

Il s'agit d'étendre au cas où le fluide est électrisé et soumis à un champ magnétique les résultats classiques sur la structure d'une onde de choc. La loi d'état du fluide est simplement supposée vérifier les inégalités de H. Weyl. Aucune hypothèse n'est faite sur les coefficients de viscosité, de conductibilité et de conductivité.

On se limitera ici à l'étude de certains écoulements rectilignes stationnaires; toutes les grandeurs ne dépendent que de l'abscisse x, la vitesse de l'écoulement est parallèle à l'axe des x, l'induction magnétique garde une direction constante, normale à cet axe. Dans ces conditions, les équations classiques de l'Aéromagnétodynamique [1] admettent toutes des intégrales premières et l'on est ramené à l'étude du système différentiel

$$(1)\qquad \begin{cases} \rho u = \mathrm{M}, & p + \rho u^2 - m u_x + (2\mu)^{-1}\mathrm{B}^2 = \mathrm{C}_1, \\ \eta \mathrm{B}_x = u\mathrm{B} - \Delta, & \rho u\left(\dfrac{u^2}{2} + h\right) - m u u_x - \lambda \mathrm{T}_x + \Delta\mu^{-1}\mathrm{B} = \mathrm{C}_2. \end{cases}$$

Les notations sont les suivantes : M, C_1, C_2, Δ sont des constantes d'intégration; m un coefficient de viscosité; λ le coefficient de conductibilité calorifique; μ, perméabilité magnétique; σ, conductivité électrique; $\eta = (\sigma\mu)^{-1}$; ρ, masse spécifique; $\tau = \rho^{-1}$, volume spécifique; T, température absolue; s, entropie spécifique; e, énergie interne spécifique; h, enthalpie spécifique; p, pression; u, vitesse; B, induction magnétique. La loi d'état $p = g(\tau, s)$ est soumise aux conditions écrites par H. Weyl : $g_\tau = -\tau^{-2}c^2 < 0$ (c est la célérité du son classique), $g_{\tau\tau} > 0$, $g_s > 0$. Nous désignons par α la célérité des ondes d'Alfven $\mu\alpha^2 = \mathrm{B}^2\tau$, et par a la célérité des faibles perturbations $a^2 = c^2 + \alpha^2$.

1. Dans le cas où $\eta = m = \lambda = 0$, on peut d'abord discuter la possibilité d'une onde de choc séparant deux états constants et généraliser la théorie due à H. Weyl dans le cas classique de la dynamique des gaz [2]. Les équations (1) s'écrivent

$$(2)\qquad \alpha^2\tau = 2\delta_0, \qquad p + \mathrm{M}^2\tau + \alpha^2(2\tau)^{-1} = p_0, \qquad 2h + \mathrm{M}^2\tau^2 + 2\alpha^2 = 2h_0,$$

δ_0, p_0, h_0 sont des constantes. Il peut y avoir choc si τ_1, p_1, α_1 et $\tau_1\mathrm{M} = u_1$ étant donnés et vérifiant (2), il existe une solution distincte vérifiant également (2). S'il en est ainsi,

$$(3)\qquad \mathcal{H}(\tau, p) \equiv h - h_1 - \frac{1}{2}(p - p_1)(\tau + \tau_1) - \delta_0(2\tau^2\tau_1^2)^{-1}(\tau_1 - \tau)^3 = 0,$$

$$(4)\qquad \mathfrak{C}(\tau, p; \mathrm{M}^2) \equiv p - p_1 - \mathrm{M}^2(\tau_1 - \tau) - \delta_0(\tau_1^{-2} - \tau^{-2}) = 0.$$

Supposant, par exemple, τ_1 et p_1 fixés ainsi que δ_0 (ou α_1^2), on discutera la compatibilité de (3) et (4) dans un plan (τ, p) : l'équation (3), $\mathcal{H} = 0$,

définit une courbe $(\mathcal{H})$ passant par le point $A(\tau_1, p_1)$, qui généralise la courbe d'Hugoniot. Pour une valeur de M fixée, $\mathcal{G} = 0$ définit une courbe $(\mathcal{G})$ passant également par A, qui sera dite « transversale ». On vérifie l'identité

$$(5) \qquad 2\,d\mathcal{H} = 2\mathrm{T}\,ds - (\tau_1 - \tau)[d\mathcal{G} + (\tau_1 - \tau)\,d\mathrm{M}^2] - \mathcal{G}\,d\tau,$$

par suite : *a. le long d'une transversale* ($\mathcal{G} = 0$, M *fixé*) $\mathcal{H}$ *et* s *sont simultanément stationnaires.* Le long d'une telle courbe $(\mathcal{G})$, en un point où s est stationnaire $(d^2p/d\tau^2)_{\mathcal{G}} = -6\partial_0\tau^{-4} = g_{\tau\tau} + g_s(d^2s/d\tau^2)_{\mathcal{G}}$, si bien que : *b. il ne peut exister sur une transversale qu'un seul point où s soit stationnaire; ce point correspond à un maximum de s.* De *a* et *b* suit : *c. une transversale ne peut couper* $(\mathcal{H})$ *qu'en un point au plus distinct de* A *et en un tel point* $(\mathcal{H})$ *et* $(\mathcal{G})$ *ne peuvent être tangentes.* Par suite : *d.* M^2 *est un paramètre uniformisant pour la courbe* $(\mathcal{H})$ *et, le long de* $(\mathcal{H})$ $(ds/d\mathrm{M}^2)_{\mathcal{H}} \geqq 0$. Le seul point de $(\mathcal{H})$ où l'égalité ait lieu est A; en ce point $(ds/d\mathrm{M}^2)_{\mathcal{H}}$ s'annule comme $(\tau_1 - \tau)^2$. La transversale correspondante est tangente à $(\mathcal{H})$ en A et en ce point $(d\mathrm{M}^2/d\tau)_{\mathcal{H}} < 0$. Ainsi : *e.* $s - s_1$ *est un infiniment petit du troisième ordre en* $\mathrm{M}^2 - \mathrm{M}_1^2$ *ou en* $\tau_1 - \tau$. La branche

$$\mathrm{M}^2 > \mathrm{M}_1^2 = (\alpha_1^2 + c_1^2)\tau_1^{-2} = a_1^2\tau_1^{-2}$$

correspond à $s > s_1$, $u_1 > a_1$ autrement dit : *f. la vitesse de l'écoulement* amont *est supersonique.* Enfin on montre aisément :

$$\tau^2\,ds[2\mathrm{T} - (\tau_1 - \tau)g_s] = (\tau_1 - \tau)(u^2 - a^2)\,d\tau,$$

d'où l'on déduit : *g. la vitesse en aval du choc est subsonique.* On voit ainsi que toutes les propriétés classiques de la théorie des ondes de choc se généralisent au cas considéré ici.

2. Lorsqu'on tient compte des mécanismes de dissipation, c'est-à-dire lorsqu'on suppose m, λ, η non nuls, l'écoulement discontinu mis en évidence précédemment fait place à un écoulement continu régi par le système

$$(6) \quad \begin{cases} \eta\,\mathrm{B}_x = \mathrm{M}\left[\mathrm{B}\tau - (2\partial_0\mu)^{\frac{1}{2}}\right] = \mathrm{F}_1(\tau, \mathrm{T}, \mathrm{B}), \\ \mathrm{M}\,m\tau_x = p + \mathrm{M}^2\tau + (2\mu)^{-1}\mathrm{B}^2 - p_0 = \mathrm{F}_2(\tau, \mathrm{T}, \mathrm{B}), \\ \lambda\mathrm{T}_x = \mathrm{M}\left[e - \left(\dfrac{\mathrm{M}^2\tau^2}{2}\right) - 2\mu^{-1}\mathrm{B}\left(\mathrm{B}\tau - 2(2\partial_0\mu)^{\frac{1}{2}}\right) + p_0\tau - h_0\right] = \mathrm{F}_3(\tau, \mathrm{T}, \mathrm{B}). \end{cases}$$

Les constantes d'intégration sont celles introduites en (2). Dans l'espace τ, T, B on désigne par (Σ_B), (Σ_τ), (Σ_T) les surfaces d'équation $\mathrm{F}_1 = 0$, $\mathrm{F}_2 = 0$, $\mathrm{F}_3 = 0$. Ces trois surfaces ont donc en commun deux points $\mathrm{P}_1(\tau_1, \mathrm{T}_1, \mathrm{B}_1)$ et $\mathrm{P}_2(\tau_2, \mathrm{T}_2, \mathrm{B}_2)$. Il s'agit d'examiner l'existence et l'unicité d'un arc de courbe intégrale de (6) ayant pour extrémités P_1 et P_2, x variant de façon monotone sur cet arc et prenant toutes les valeurs réelles.

On examine d'abord le comportement des intégrales au voisinage des points singuliers P_1 et P_2. Adoptant la méthode classique, on pose

$$\mathrm{B} = \mathrm{B}_i(1 + \overline{\mathrm{B}}), \qquad \tau = \tau_i(1 + \overline{\tau}), \qquad \mathrm{T} = \mathrm{T}_i(1 + \overline{\mathrm{T}}) \qquad (i = 1, 2)$$

et le système linéarisé associé s'écrit

$$
(7)\qquad \left\{\begin{aligned}
\eta_i u_i^{-1}\,\overline{\mathrm{B}}_x &= \overline{\mathrm{B}} + \bar{\tau},\\
m u_i \tau_i \bar{\tau}_x &= \alpha_i^2\,\overline{\mathrm{B}} + \left[u_i^2 + \tau_i^2\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_i\right]\bar{\tau} + \tau_i \mathrm{T}_i\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_i \overline{\mathrm{T}},\\
\lambda \tau_i \mathrm{T}_i u_i^{-1}\,\overline{\mathrm{T}}_x &= \left[\tau_i\left(\frac{\partial e}{\partial \tau}\right)_i + p_i \tau_i\right]\bar{\tau} + \mathrm{T}_i\left(\frac{\partial e}{\partial \mathrm{T}}\right)_i \overline{\mathrm{T}};
\end{aligned}\right.
$$

les dérivées partielles de e et p sont calculées avec les variables indépendantes τ et T. On notera que $\tau[(\partial e/\partial \tau) + p]$ et $\tau\mathrm{T}\,(\partial p/\partial \mathrm{T})$ sont des quantités positives égales et l'on cherche des solutions pour lesquelles $\overline{\mathrm{B}}$, $\bar{\tau}$, $\overline{\mathrm{T}}$ sont proportionnels à $\exp(rx)$. Sans entrer ici dans le détail des démonstrations nous énoncerons les résultats suivants : *au point* P_1, *la vitesse est supersonique, l'équation déterminant les valeurs de r a trois racines réelles positives et distinctes. Au point* P_2, *la vitesse est subsonique, l'équation en r admet une racine négative et deux racines positives.*

Le point P_1 est donc un nœud pour les courbes intégrales de (6) et il ne peut être atteint sur une telle courbe que pour des valeurs négatives de x de valeur absolue augmentant indéfiniment. De plus, on peut montrer que la tangente ordinaire aux courbes intégrales en P_1 (qui correspond à la plus petite des racines en r) est intérieure au trièdre formé par les plans tangents aux surfaces (Σ) passant par P_1. Le point P_2 est un col généralisé; des courbes intégrales passent par P_2, seule celle qui correspond à la racine négative en r est telle que P_2 soit atteint pour les valeurs infiniment grandes et positives de x; la tangente à cette courbe est intérieure au trièdre formé par les plans tangents aux surfaces Σ passant par P_2.

Reste à discuter l'existence effective d'un arc de courbe intégrale joignant P_1 à P_2, x variant de $-\infty$ à $+\infty$. Il s'agit donc de généraliser le résultat classique dans le cas purement dynamique ([3]). On peut d'abord commencer par étudier le cas où $\eta_1 = 0$, cas où l'étude de D. Gilbarg ([3]) se généralise sans difficulté. Dans le cas général, on étudie le domaine connexe $(\mathcal{D})$ de l'espace défini par $\mathrm{F}_1 > 0$, $\mathrm{F}_2 < 0$, $\mathrm{F}_3 > 0$; P_1 et P_2 sont situés sur la frontière de ce domaine. On montre que toute courbe intégrale de (6), orientée dans le sens des x croissants, qui a un point sur la frontière $(\overline{\mathcal{D}})$ de $(\mathcal{D})$, distinct des points P_1 et P_2, sort nécessairement de ce domaine. On en déduit que l'arc issu de P_2 qui pénètre dans $(\mathcal{D})$ passe nécessairement par P_1. L'existence et l'unicité de la « couche de choc » sont ainsi établies sous des conditions fort générales (en particulier sans hypothèse pour η_1, m, λ). On peut alors étudier les cas particuliers où certains de ces coefficients sont nuls.

([1]) P. GERMAIN, *Mém. Tech.*, n° 11, O. N. E. R. A., 1958.
([2]) Le cas particulier d'un gaz parfait à chaleurs spécifiques constantes a fait l'objet d'une publication récente : G. S. LUDFORD, *J. Fluid Mech.*, 5, n° 1, 1959, p. 67-80.
([3]) D. GILBARG, *Amer. J. Math.*, 73, 2, 1951, p. 256-274.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Taux de consolidation de cristaux de fer.* Note (*) de M. **Bernard Jaoul** et Mme **Danièle Gonzalez**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Les courbes de consolidation de cristaux de fer décarburés, préparés par écrouissage critique, sont linéaires, à partir d'un glissement d'environ 3 %, jusqu'à l'apparition de la striction. Ces pentes des courbes sont faibles et comparables à celles des cristaux cubiques à faces centrées dans la région du glissement facile.

Nous avons préparé, par la méthode de l'écrouissage critique (allongement de 3,8 % de polycristaux recuits sous vide, puis traitement de 50 h à 880° sous hydrogène) des cristaux de fer Armco décarburé (teneur en carbone ∼ 0,001 %) qui occupaient toute la partie utile d'éprouvettes de traction, permettant ainsi de définir leur courbe de traction.

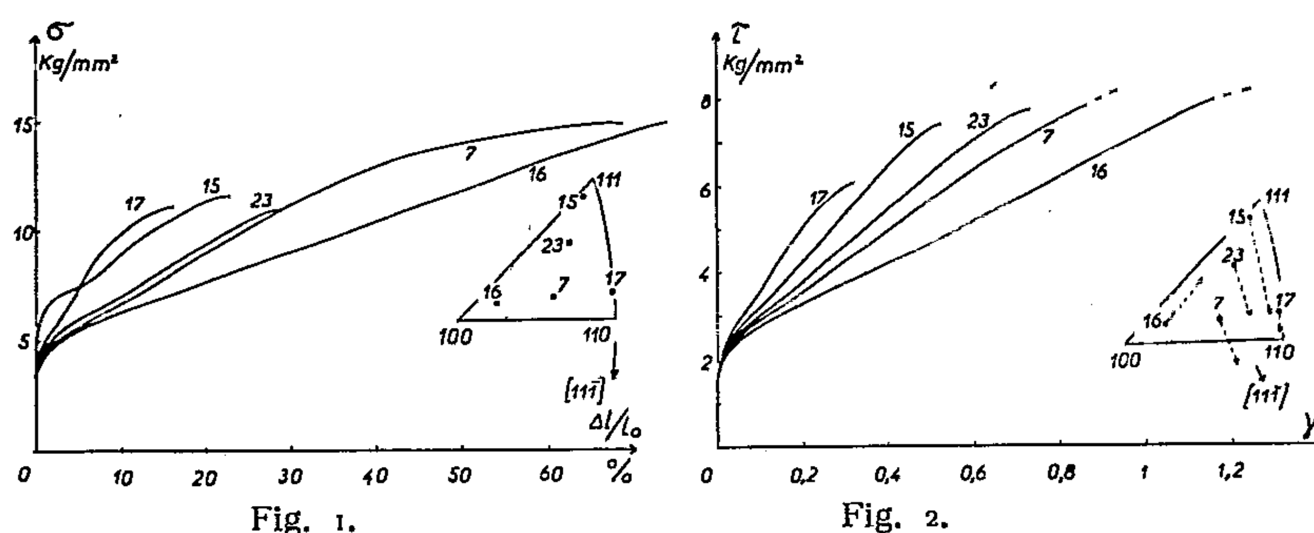


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de traction, corrigées de la réduction de section, de cinq cristaux de fer.

Fig. 2. — Courbes de cisaillement déduites des courbes de traction de la figure 1 et déplacement de l'axe au cours de la déformation.

Étirés jusqu'à rupture (1), à vitesse lente, sur une micromachine de traction Chevenard munie de rotules pour permettre la rotation du réseau, ces échantillons ont donné des courbes de traction dont certaines sont représentées sur la figure 1. Leur comparaison nécessite de les ramener à la variation de la contrainte de cisaillement dans la direction de glissement en fonction du glissement lui-même, donc de connaître les éléments de glissement; ceux-ci ont été déterminés par la rotation du réseau, par l'observation micrographique des lignes de glissement et par les modifications de section des éprouvettes.

Nous avons constaté, dans tous les cas, qu'à quelques degrés près, le plan de glissement moyen était celui dans lequel la contrainte de cisaillement avait la plus forte valeur, en accord avec les observations de Steijn et Brick (2). Si λ_0 est l'angle de la direction de glissement $\langle 111 \rangle$ et de l'axe, la normale au plan de glissement fait l'angle $[(\pi/2) - \lambda_0]$ avec l'axe de traction et ce plan n'est donc pas défini cristallographiquement. La direction de glissement est généralement $[11\bar{1}]$ (*fig.* 1), sauf si l'axe a une

orientation voisine de [100], où la direction [111] se trouve mieux favorisée; la courbe en pointillé délimite les deux domaines d'orientation.

Tous les cristaux se sont déformés avec un seul système de glissement, malgré la traversée de zone symétrique au cours de la déformation (cas de l'éprouvette n° 16, *fig.* 2).

La scission critique peut être déduite de la limite élastique en traction par la relation : $\tau_0 = \sigma_0 (1/2) \sin 2\lambda_0$. Nous avons ainsi obtenu, pour tous les cristaux : $\tau_0 = 1,60 \pm 0,1$ kg/mm².

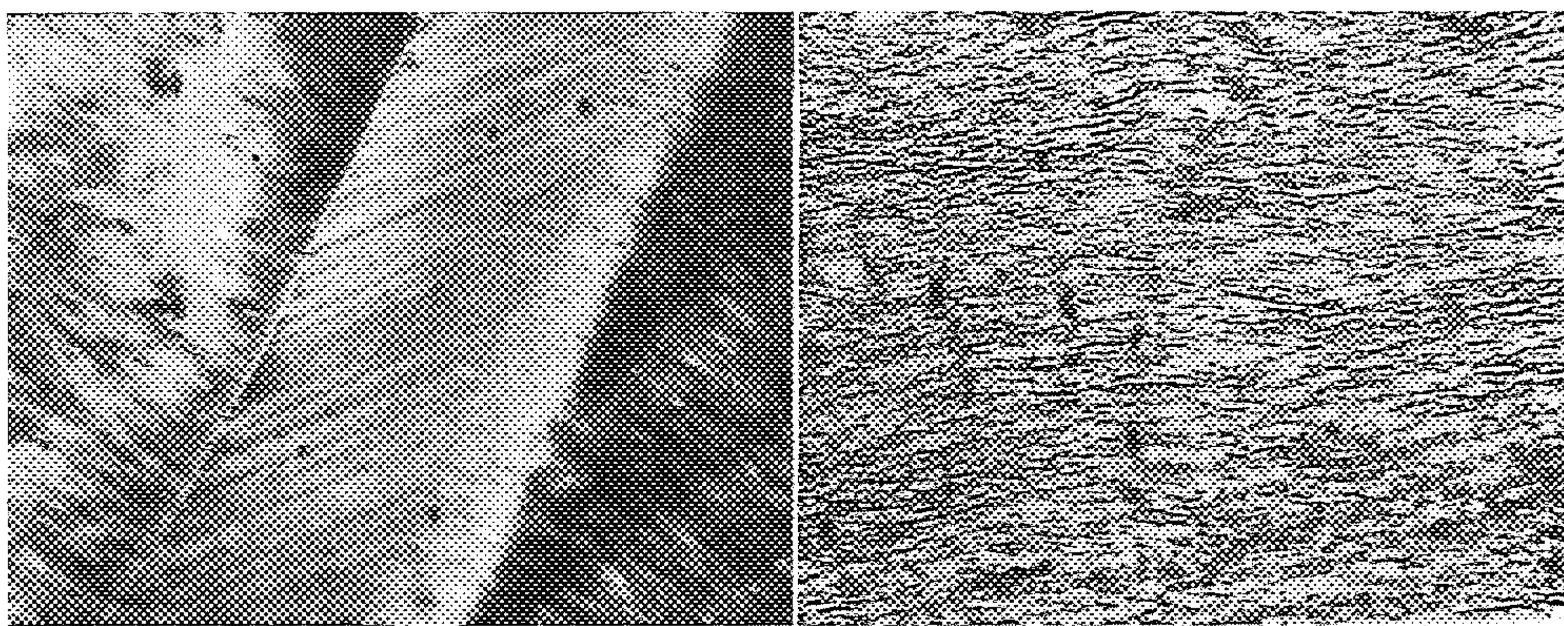


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Pliage dans l'éprouvette n° 15 allongée de 22 %. (G × 150.)
Fig. 4. — Lignes de glissement sur l'éprouvette n° 16 allongée de 74 %. (G × 150.)

Mais, au cours de la déformation plastique par glissement dans une seule direction, l'angle λ varie de $d\lambda = (dl/l) \cot g \lambda$, l étant la longueur de l'éprouvette à un stade quelconque de la déformation. Le rapport τ/σ varie donc, au cours de la déformation, suivant la relation

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{1}{2} \sin 2\lambda = \frac{\sin \lambda_0}{1 + \frac{\Delta l}{l_0}} \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \lambda_0}{1 + \frac{\Delta l}{l_0}} \right)^2}.$$

Cette fonction de l'allongement peut présenter un maximum si λ_0 est supérieur à 45°. Le passage de la courbe de traction à la courbe de cisaillement pourra donc entraîner des variations de forme importantes ([3]). On peut calculer de même la valeur du glissement total γ en fonction de λ_0 et de $\Delta l/l_0$; on obtient une relation compliquée, qui, cependant, varie peu avec λ_0.

La figure 2 représente les courbes de cisaillement déduites des courbes de traction par ces relations. Il est à remarquer que le « glissement facile apparent » de l'éprouvette n° 15 est simplement dû à des conditions géométriques, l'anomalie disparaissant dans les courbes corrigées ([4]).

Après une petite portion parabolique faisant suite à la limite élastique, les courbes sont droites tant que la déformation des éprouvettes est homogène; cependant, en fonction de l'orientation le taux de scission varie

entre G/1300 et G/400, le module de cisaillement dans la direction de glissement étant pris égal à 6 100 kg/mm^2 (5).

Ces variations sont dues au développement d'hétérogénéités de déformation. La figure 3 représente un des pliages de l'éprouvette n° 15 : celui-ci correspond à une zone où un autre système de glissement s'est développé dès le début de la déformation; la forte désorientation à la limite du pliage conduit au même effet qu'un joint; un bicristal à joint longitudinal a d'ailleurs donné la même courbe de consolidation. La figure 4 représente la surface de l'éprouvette n° 16 après un allongement de 70 % : aucune hétérogénéité importante n'apparaît si ce n'est des micropliages.

Le taux de consolidation de cette éprouvette, inférieur à 5 kg/mm^2 est supérieur à celui qu'on observe dans les hexagonaux (6), mais est analogue à celui que nous avions observé dans l'aluminium raffiné (7), déformé avec un seul système de glissement, au début de la déformation, c'est-à-dire à l'origine du « glissement facile ».

On peut donc admettre que le fer se comporte de la même manière, mais que le domaine de « glissement facile » se poursuit jusqu'à la rupture, la formation de barrières de Cottrell, source de consolidation dans les cubiques à faces centrées, n'étant pas possible dans les cubiques centrés (8).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) Pour toutes les éprouvettes, la rupture est due à l'instabilité en traction.

(2) R. P. Steijn et R. M. Brick, *Trans. A. S. M.*, 46, 1954, p. 1406.

(3) Dans les cristaux cubiques à faces centrées, cet effet est négligeable.

(4) A. N. Holden et F. W. Kunz (*Acta Met.*, 1, 1953, p. 495), avaient observé cette baisse du taux d'écrouissage sur des cristaux de fer carburé d'orientation voisine de ⟨111⟩ et l'avaient attribué aux bandes de déformation.

(5) E. Schmid et W. Boas, *Kristallplastizität*, Berlin, 1935, p. 202.

(6) K. Lucke, G. Masing et K. Schroder (*Z. Metallk.*, 46-11, 1955, p. 792), indiquent, pour le zinc déformé à — 138°, un taux de 700 g/mm^2, soit G/7 000.

(7) B. Jaoul, *J. Mech. Phys. Solids*, 5, 1957, p. 95.

(8) J. Friedel, *Les Dislocations*, Gauthier-Villars, 1956, p. 92.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Vitesse du son dans les mélanges eau-acétone, mesurée par une méthode de résonance.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu**, et **Mircea Zăgănescu**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Les mesures de la vitesse de l'ultrason dans les mélanges eau-acétone ont été effectuées par plusieurs auteurs ([1]). Pour les fréquences plus réduites, c'est-à-dire dans le domaine des ondes appartenant à l'échelle musicale, il manque, d'après nos connaissances, les mesures concernant la détermination de la vitesse du son dans ces mélanges.

Il nous a semblé intéressant d'appliquer la méthode de résonance de Bungetzianu (fréquence N = 1315 vibr/s) ([2]) dans le cas des mélanges eau-acétone, dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus avec l'ultrason et en même temps d'interpréter ces résultats à la lumière de nos considérations.

Pour cela, nous avons déterminé parallèlement le coefficient de compressibilité des mélanges eau-acétone (avec un dispositif entièrement métallique, dont la description sera publiée autre part), la tension superficielle et la densité des mêmes mélanges.

Le tableau suivant, résume les valeurs obtenues dans chaque cas. Les mesures ont été effectuées à la température de 21° C.

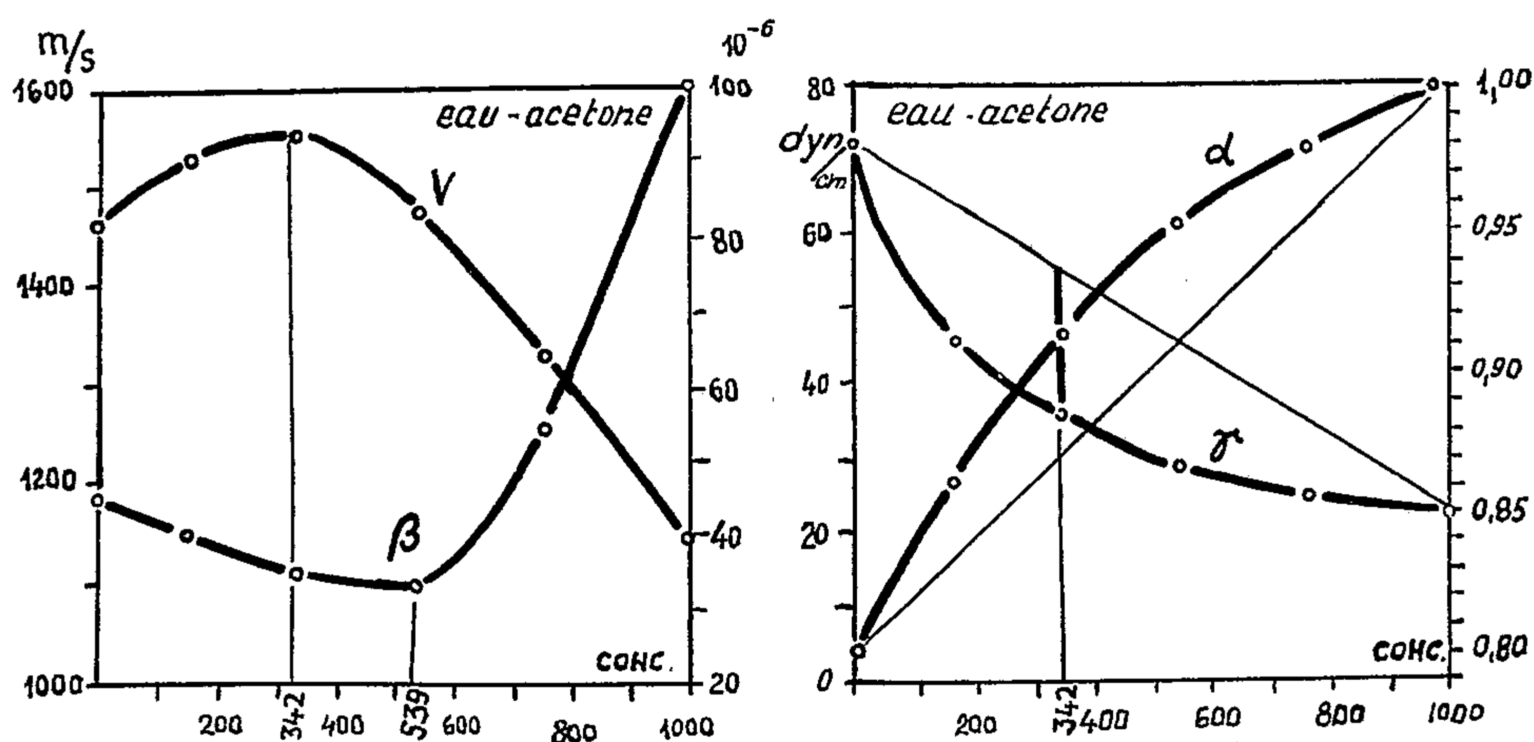
Grammes d'acétone dans 1 000 g de mélange.	Élévation de température du mélange (°C).	coefficient β (kg/cm²).	Tension superficielle (dyn γ/cm²).	Densité d.	vitesse du son (m/s).
eau	-	46.10^{-6}	72,5	1	1470
163	5,2	41	45,8	0,977	1537
342	7,3	36	35	0,950	1561
539	6,8	34	29,2	0,912	1481
757	2,5	55	26,3	0,860	1332
Acétone	-	101	23,2	0,798	1150

Les courbes tracées représentent l'allure de toutes ces variations. On observe d'abord que le maximum de l'élévation de la température au moment de la préparation du mélange eau-acétone, correspond au maximum de la vitesse du son dans le mélange. Ce dernier maximum ne correspond pas au minimum du coefficient de compressibilité, β, du mélange. L'explication de ce décalage est donnée par l'allure de la courbe des densités. En effet, le produit (β, d) de la formule de Newton montre son minimum vers les concentrations plus faibles et déplace vers la gauche le maximum de la vitesse du son.

Quant à l'explication que Rao et Ramachandra donnent au maximum de la vitesse du son dans le mélange eau-acétone, nous ne sommes pas d'accord ([3]) avec l'hypothèse de la *dissociation* du complexe $(H_2O)_3$ dans des complexes plus simples, sous l'influence de l'acétone. Dans ce but,

nous avons tracé la courbe de la tension superficielle du mélange eau-acétone, qui montre une diminution de cette constante jusqu'à la concentration (342) qui correspond au maximum de la vitesse du son.

Or, un de nous a émis l'hypothèse que la tension superficielle est proportionnelle aux nombres de particules par unité de longueur ([4]). Quand ce nombre diminue, la tension superficielle baisse. Une diminution de la tension superficielle correspond à un nombre plus petit de particules par unité de longueur. Cela ne peut convenir qu'en admettant l'hypothèse de l'*association* entre les molécules d'acétone et d'eau, association qui présente un maximum pour une concentration déterminée.



Dans un travail antérieur ([5]) concernant une relation entre la tension superficielle d'un liquide et son coefficient de compressibilité, un de nous a établi une constante de proportionnalité qui est la même pour l'eau que pour d'autres liquides, dont la formule d'Eötvös les considère comme non associés. Comme cette relation est basée sur la conception que la tension superficielle est proportionnelle aux nombres de particules par unité de longueur, on peut concevoir que seulement les liquides non associés peuvent satisfaire à cette condition. Cela est en opposition avec la formule d'Eötvös, qui considère l'eau comme ayant des molécules associées.

D'ailleurs, le travail de Morgan et Warren ([6]) qui représente à l'heure actuelle l'état de nos connaissances sur l'arrangement des molécules dans l'eau, repousse la notion de polyhydrol pour les molécules d'eau.

La concentration de 342 g acétone dans 1000 g de mélange eau-acétone, pour laquelle la température de ce mélange est maxima, représente le degré d'association maxima qui peut se former entre les molécules d'eau et d'acétone dans les conditions de notre travail.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(¹) L. BERGMANN, *Der Ultraschall*, 1954, p. 418.

(²) D. BUNGETZIANU, *Résonance des liquides*, Bucarest, 1914.

(3) Rao-Ramashandra, *Proc. Ind. Acad. Sc.* (A), 25, 1947, p. 190; *voir* aussi Bergmann, *Der Ultraschall*, 1954, p. 421.

(4) C. Sălceanu, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 366.

(5) C. Sălceanu, *Z. Phys. Chem.*, (A), 187, 1940, p. 170-174.

(6) E. Darmois, *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943, p. 283.

(*Faculté de Physique et Mathématique, Timisoara, Roumanie.*)

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Sur une simplification du calcul des éphémérides pour l'astrolabe impersonnel.* Note de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. André Danjon.

Il est possible de réduire notablement (environ au tiers de sa durée pour un calcul « en simple ») le temps nécessaire à l'établissement des éphémérides pour l'astrolabe Danjon, en utilisant judicieusement les éphémérides antérieures. Le procédé proposé constitue en même temps un moyen de contrôle des calculs, qu'il n'est plus utile d'exécuter « en double ».

Le calcul des éphémérides constitue, pour un Service utilisant l'astrolabe Danjon, une servitude d'autant plus sérieuse que cet instrument permet de déterminer, au cours d'une nuit, la longitude et la latitude à quelques centièmes de seconde sexagésimale d'arc près; certes, on ne parvient à de tels résultats que grâce à l'observation d'un grand nombre d'étoiles : pour chacune d'elles, la précision est de l'ordre du dixième de seconde d'arc. Cependant, de peur d'ajouter aux erreurs inévitables une trop grande incertitude des éphémérides, on pousse le calcul de celles-ci au millième de seconde de temps. (A l'Observatoire de Paris, on envisage même, en vue de recherches spéciales, d'aller jusqu'à la décimale suivante, de façon à être tout à fait assuré de la milliseconde, ce qui n'est pas le cas actuellement : le dernier chiffre risque d'être altéré par des erreurs cumulées.)

Il est possible d'alléger considérablement ce fastidieux labeur : si les éphémérides ont été déterminées avec soin pour une année initiale, l'acquit ainsi obtenu permet d'abréger les calculs pour les années suivantes. Le succès de cette simplification est lié au fait que les termes à courte période de la nutation n'interviennent pas dans ces éphémérides, établies de 10 en 10 jours. Si l'on compare deux années consécutives n et $n+1$, on constate, en ce qui concerne les heures H de passage à l'almucantarat de 60°, que les différences $H_{n+1} - H_n$ représentent, pour une étoile donnée, une fonction très faiblement variable au cours de la période durant laquelle cet astre est observable; en conséquence, pourvu qu'on soit sûr de l'éphéméride H_n, il n'est pas nécessaire de calculer H_{n+1} de 10 en 10 jours; il suffit de le faire pour trois ou quatre dates et de procéder à une interpolation graphique au moyen de la courbe obtenue en joignant à vue les trois ou quatre points correspondants (on porte en abscisse les dates et en ordonnée $H_{n+1} - H_n$; on a affaire à une courbure faible, provenant presque exclusivement du terme principal de la nutation). Le gain de temps, sur un calcul complet « en simple », est de 70 % environ et le contrôle par un calcul « en double » devient inutile. Comme nous le verrons, la méthode peut être étendue aux années suivantes, sans limitation.

Ainsi qu'on peut le constater sur les exemples ci-contre, les écarts entre les résultats D obtenus par notre méthode, d'une part et ceux D_0 du calcul

complet, d'autre part, ne dépassent pas 2 ms et sont en moyenne nettement inférieurs à la milliseconde; cela prouve en particulier que les éphémérides initiales sont correctes : il s'agit de celles qui ont été calculées à l'Observatoire d'Alger (par deux équipes indépendantes) à l'occasion de l'Année Géophysique Internationale. L'erreur (cumulée) sur le dernier chiffre ne doit dépasser que rarement la milliseconde. Il faut faire exception pour quelques étoiles circumméridiennes qui présentent parfois des écarts de 3 ms. Mais dans ces cas, les différences *o-c* (observation-calcul) sont, au cours de la réduction, multipliés par un faible coefficient et l'incertitude de l'éphéméride reste, dans son influence finale, inférieure au centième de seconde d'arc.

Notre documentation ne porte que sur les années 1957 (incomplète), 1958 et 1959; mais il est facile de montrer que la méthode a une durée de validité illimitée : les calculs de 1958 peuvent servir non seulement pour 1959, mais pour 1960, 1961, etc. En effet, nos H_n sont déterminés à partir des coordonnées équatoriales α_n et δ_n publiées chaque année dans *Apparent places of fundamental stars* (A. P. S.). D'ailleurs, comme l'a remarqué M. Bernard Milet, il est plus expéditif, pour les quelques valeurs H_{n+i} que nous calculons effectivement, d'employer là encore un processus différentiel, portant sur les petits nombres $\Delta\alpha = \alpha_{n+i} - \alpha_n$, $\Delta\delta = \delta_{n+i} - \delta_n$, obtenus à vue par comparaison des tomes n et $n + i$ des A. P. S.; on en déduit $\Delta H = H_{n+i} - H_n$.

Le tableau A concerne les ascensions droites A. P. S. de l'étoile α *Andromède*; il comporte, pour 1941, les différences premières de 15 intervalles décadaires successifs, et pour les années suivantes, les écarts des différences premières correspondantes par rapport à celles de 1941. Quelques remarques s'imposent : en constatant combien 1959 ressemble à 1941, on note l'influence très largement prédominante du terme principal de la nutation; à la longue cependant la précession différentielle intervient; en outre, dans certains cas, encore très rares, les A. P. S. tiennent compte de mouvements stellaires orbitaux; enfin, comme l'a remarqué M. Bernard Guinot, la courbe représentant le terme de l'aberration annuelle subit une légère déformation à cause des décalages entre l'année civile et l'année sidérale. (Il en est de même pour des termes moins importants, les termes solaires de la nutation.) A une année bissextile, de millésime $4n$, correspond une diminution, à une année post-bissextile $(4n + 1)$ une augmentation de nos différences premières, comme on peut le constater en effectuant leurs sommes par colonnes et les différences successives de ces sommes.

Quoi qu'il en soit, nous allons déterminer les ascensions droites 1950 à l'aide de quatre d'entre elles et des ascensions droites 1941 (le choix de ces années représente le cas le plus défavorable); au tableau B, on trouve en première colonne les ascensions droites 1941, en deuxième colonne leurs différences premières, en cinquième colonne les ascensions droites 1950 que nous allons obtenir (les quatre valeurs soulignées sont tirées des

A. P. S.), en huitième colonne les différences d'ascensions droites D (1950-1941), en neuvième colonne, D — D_1 (D_1 correspondant à la première ligne). D est presque une fonction linéaire du temps; par rapport à une progression arithmétique qui nous donnerait 90 au lieu de 89,180 au lieu de 177 et 270 au lieu de 269, nous avons les écarts 0, — 1, — 3 et — 1 ms (colonne 10), qui, portés sur la courbe 1950-1941, fixent les dates des décrochages (17 ou 19 au lieu de 18); d'où la colonne 3 (écarts 1950-1941 des différences premières), puis la colonne 4 (différences premières 1950) qui permet de compléter la colonne 5, et par comparaison avec la colonne 6 (valeurs A. P. S. des ascensions droites 1950) d'obtenir les écarts imputables à notre méthode : ils sont nuls ou égaux à $\pm$ 1 ms. Ce procédé, plus long à exposer qu'à pratiquer, s'applique aussi bien aux heures de passage à l'almucantarat qu'aux ascensions droites et aux déclinaisons. Il faut signaler que 20 % de nos étoiles ne figurent pas aux A. P. S.; les calculs économisés sont alors particulièrement longs.

De telles simplifications, fondées sur la recherche de faibles modifications de résultats antérieurs, perdront de leur intérêt lorsque nous disposerons, pour nos éphémérides, de machines à calculer électroniques; d'autre part, si l'on a en vue une précision nettement meilleure que la milliseconde, ce qui nécessite une décimale supplémentaire, il faut employer, même dans les cas où les différences premières varient peu, la méthode du tableau B, mettant en évidence des fluctuations rapportées à une approximation linéaire.

(*Observatoire d'Alger.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Essai de détermination de la pression dans les taches solaires.* Note (*) de M. **Georges Laborde**, présentée par M. André Danjon.

L'étude spectroscopique des taches et de la photosphère nous a conduit, à partir des largeurs équivalentes de raies de la molécule C_2, à une estimation de la pression dans la tache.

Nous avons utilisé les tables de dissociation de C. de Jager et L. Neven [1] sur les abondances des molécules diatomiques dans les atmosphères stellaires. La largeur équivalente W d'une raie faible se met sous la forme

$$W = \text{Cte} \int \psi \frac{G}{\chi} d\tau, \qquad \text{avec} \quad \psi = \frac{e^{-\frac{F'' hc}{kT}} P(C_2)}{T^{\frac{3}{2}} P} \qquad \text{et} \qquad \chi = k(\theta) P_e.$$

Le rapport de la largeur équivalente W dans la photosphère à la largeur équivalente W′ dans la tache est assimilé au rapport $(\psi/\chi)/(\psi'/\chi')$ pour $\tau = 0{,}04$, valeur estimée de la profondeur optique effective à laquelle se forment les raies de C_2. (Les quantités se rapportant à la tache sont affectées d'un accent.)

Par suite

$$(1) \qquad \log W - \log W' = \log \frac{\psi}{P_e} - \log \frac{\psi'}{P_{e'}} - \log k + \log k',$$

d'autre part

$$(2) \qquad \log \frac{\psi}{P_e} = \log \frac{\frac{P(C_2)}{P}}{P_e} - \frac{3}{2} \log T - \frac{0{,}625\, BJ(J+1)}{T}.$$

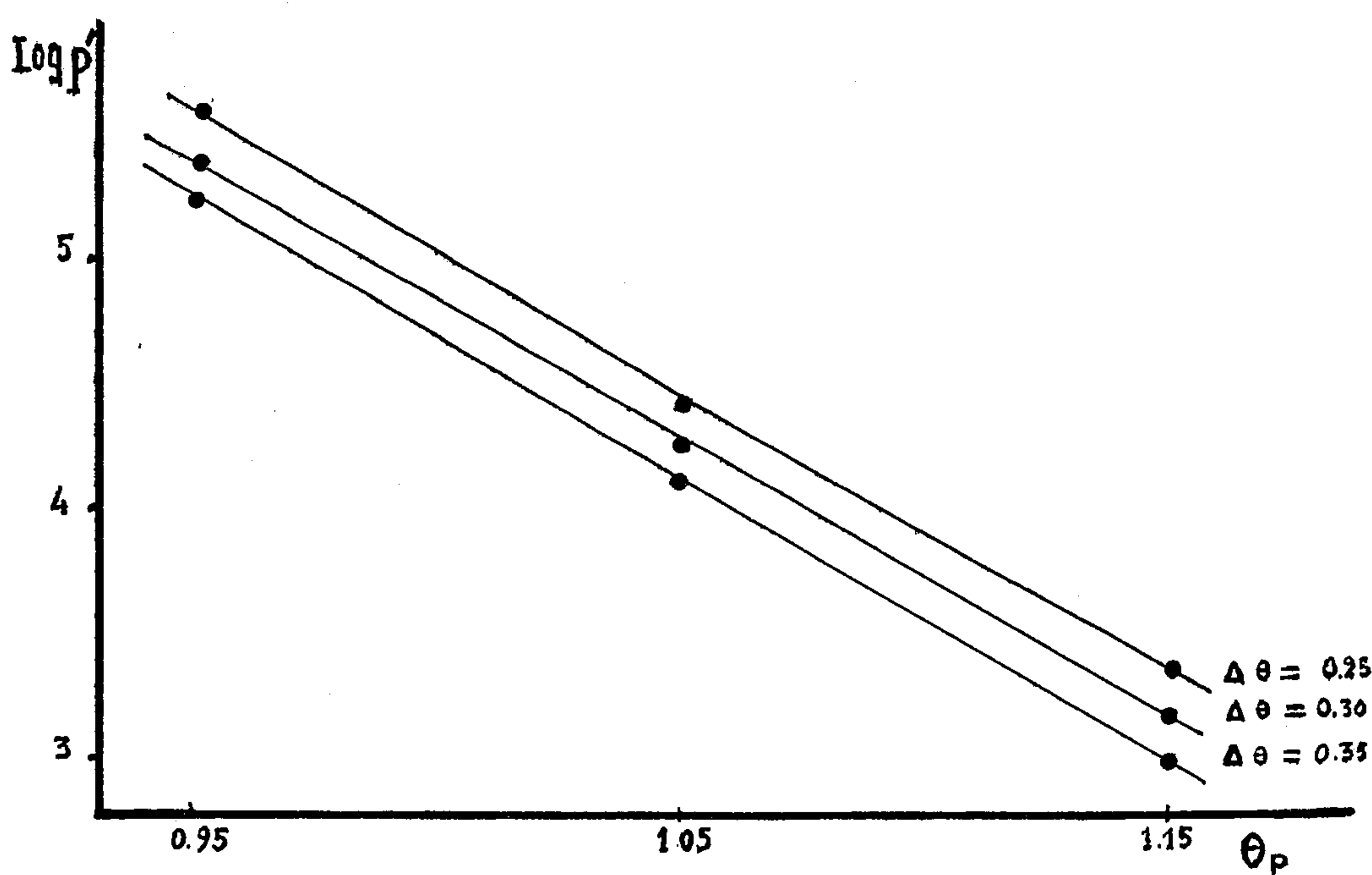
L'équation (2) écrite pour la photosphère permet le calcul de ψ/P_e et ensuite l'équation (1) celui de $\psi'/P_{e'}$. L'équation (2) écrite alors pour la tache donne la valeur de $\{[P(C_2)/P]/P_e\}'$. C'est cette valeur qui, à partir du travail signalé plus haut de C. de Jager et L. Neven, fournit le résultat que nous avons en vue.

La pression obtenue par cette voie semble dépendre peu de la température dans la tache (ou de $\theta' = 5\,040/T'$), mais par contre assez sensiblement de la température dans la photosphère.

Le graphique (*fig.* 1) donne la relation entre θ et $\log P'$ pour les trois valeurs de $\Delta\theta$, 0,25, 0,30, 0,35.

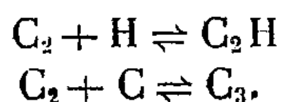
Étude de l'assombrissement pour les molécules C_2 *et* MgH. — C'est cette dépendance étroite de la pression dans la tache vis-à-vis de la loi de température adoptée pour la photosphère, qui a fait apparaître la nécessité de préciser cette dernière. A cet effet nous avons étudié la variation centre-bord des largeurs équivalentes des raies de C_2 et de MgH. Nous avons essayé cinq modèles photosphériques pour rendre compte au mieux des

observations : celui de Athay, Menzel, Pecker, R. N. Thomas (²), ceux de Pagel, Vitense, Michard, et un modèle dont la température minimum est de l'ordre de 3 500°, voisin de celui de E. Böhm-Vitense. Le premier fournit un accord satisfaisant pour MgH. Par contre, en ce qui concerne la molécule C_2, il laisse persister un gros désaccord entre les courbes d'assombrissement observée et calculée, tout en demeurant le moins défavorable parmi les modèles utilisés : au bord du Soleil les largeurs équivalentes calculées sont plus grandes que les largeurs équivalentes observées, ce qui



dénoterait dans les couches superficielles une abondance en C_2 plus faible que celle prévue. Cependant un doute s'introduit, dû à la grande incertitude avec laquelle le potentiel de dissociation de C_2 est connu. Le calcul initial ayant été fait avec $D_0^0(C_2) = 6{,}7\,\text{eV}$, il a été repris avec la valeur 4,35 : le résultat s'en est trouvé amélioré mais de façon très insuffisante. Des inhomogénéités dans les couches supérieures de la chromosphère pouvaient être susceptibles aussi de fournir une explication : nous avons essayé le modèle à trois températures de Böhm (³); là encore, amélioration indéniable, mais toujours insuffisante.

Influence possible de molécules triatomiques. — Nous avons cherché également si des molécules triatomiques ne pourraient pas jouer un rôle non négligeable, particulièrement celles formées à partir de C_2, et s'il ne devrait pas être tenu compte de réactions telles que



$$C_2 + H \rightleftharpoons C_2H$$
$$C_2 + C \rightleftharpoons C_3.$$

Le calcul des constantes de dissociation K relatives aux molécules envisagées et une méthode analogue à celle utilisée pour H_2O par C. de Jager et L. Neven dans le travail déjà cité, montrent que la formation de C_3 par le processus précédent est négligeable. Cette molécule ne semble donc pas devoir être retenue, tout au moins tant qu'on la considère comme apparaissant à partir de la réaction envisagée. Par contre les ordres de grandeur obtenus en étudiant la deuxième réaction — et compte tenu toujours des incertitudes sur les valeurs de $D_0''(C_2)$ et $D_0''(C_2H)$ — pourraient être de nature à expliquer le désaccord; la pression élevée de l'hydrogène en particulier, constitue dans ce cas une circonstance très favorable.

Conclusion. — Si la molécule C_2 semble bien avoir un comportement anormal, il n'apparaît pas qu'il soit impossible de l'expliquer. Certaines connaissances théoriques — abondances, potentiels de dissociation, constantes de dissociation — sont actuellement insuffisantes. Quant aux observations, bien qu'imparfaites, elles ne sauraient être incriminées seules. Indiquons à ce sujet que la courbe d'assombrissement observée pour C_2 est très sensiblement analogue à celle obtenue par Ch. et J. C. Pecker pour la même molécule ([4]).

Malgré les difficultés signalées, il semble raisonnable néanmoins de retenir le modèle de Athay, Menzel, Pecker et Thomas. D'ailleurs, en utilisant un modèle photosphérique voisin, Newkirk ([5]) a obtenu des résultats satisfaisants pour l'étude de l'assombrissement de la molécule CO. Nous arrivons ainsi au résultat suivant : à la profondeur optique moyenne où se forment les raies de C_2, les pressions dans la tache et dans la photosphère sont du même ordre de grandeur.

(*) Séance du 23 mars 1959.
([1]) *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, (4), 18, 1957, p. 357.
([2]) *Ap. J., Suppl.*, 1, nº 12, 1955, p. 505.
([3]) *Z. Astrophys.*, 35, 1954, p. 179.
([4]) *Ann. Astro.*, 12, 1949, p. 197.
([5]) *Astrophys. J.*, 125, 1957, p. 571.

RELATIVITÉ. — *Principe d'une théorie unitaire. Interprétation basée sur l'emploi d'un espace fibré.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définition de l'espace fibré $\overline{\mathcal{E}}(V_n)$ subordonné à l'espace fibré $\mathcal{E}(V_n)$ des repères affines d'une variété différentielle V_n. Étude de la matrice $\overset{*}{\omega}_U$, généralisation de la matrice $\overline{\omega}_U$ de la connexion affine définie sur $\overline{\mathcal{E}}(V_n)$. Forme de courbure associée à $\overset{*}{\omega}_U$. Application à la théorie unitaire du champ. Extension du groupe relativiste. Formation des équations du champ. Examen de quelques cas particuliers.

1. Considérons une variété différentielle V_n, l'espace fibré principal $E(V_n)$ des repères R_x de V_n et une connexion linéaire sur V_n définie, par rapport à un recouvrement de V_n dont les voisinages U sont munis de repères, par une matrice ω_U.

L'ensemble $\overline{\mathcal{E}}(V_n)$ des repères affines $S_U(R_x, \vec{\xi}_x)$, relatifs aux différents points n de V_n dont l'origine est un vecteur $\vec{\xi}_x$ quelconque mais déterminé de R_x, est un espace fibré principal dont la base est V_n et dont le groupe structural est un sous-groupe γ du groupe affine de l'espace à n dimensions ([1]).

$\overline{\mathcal{E}}(V_n)$ est un espace fibré principal subordonné à l'espace fibré $\mathcal{E}(V_n)$ des repères affines de V_n si A_V^U est la matrice de passage de R_x à R'_x pour $x \in U \cap V$, ce groupe γ, isomorphe à $Gl(n, R)$, est représenté par la matrice

$$B_V^U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & A_V^U \end{pmatrix}. \quad (1.1)$$

Désignons par $S_U(x)$ et $S_V(x)$ les repères affines définis dans U et V pour $x \in U \cap V$. Nous avons

$$S_V(x) = S_U(x)\, B_V^U. \quad (1.2)$$

Chaque section locale de $E(V_n)$ définissant une section locale de $\overline{\mathcal{E}}(V_n)$ les matrices

$$\overline{\omega}_U = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \omega_U \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

vérifient la relation

$$\overline{\omega}_V = B^{-1}{}_V^U\, \overline{\omega}_U\, B_V^U + B^{-1}{}_V^U\, dB_V^U. \quad (1.4)$$

2. Désignons par m_U, p^U et q trois 1-formes définies sur $E(V_n)$, m_U étant covariante, p^U contravariante et q à valeurs scalaires.

La matrice

$$\overset{*}{\omega}_U = \begin{pmatrix} q & p^U \\ m_U & \omega_U \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

ne représente pas une connexion affine, mais elle vérifie la relation (1.4) quelles que soient les formes q, m_U et p^U.

Par un calcul classique on déduit des équations (1.2) et (1.4) que

(2.2) $$\Omega^*_\upsilon = d\omega^*_\upsilon + \omega^*_\upsilon \wedge \omega^*_\upsilon$$

satisfait à

(2.3) $$\Omega^*_\nu = B^{-1}{}^\upsilon_\nu \Omega^*_\upsilon B^\upsilon_\nu.$$

Les matrices (Ω^*_ν) définissent donc sur $\bar{\mathcal{E}}(V_n)$ une 2-forme tensorielle qui généralise la forme de courbure de E (V_n). Les éléments $\Omega^{*\alpha}{}_\beta$ de cette matrice permettent de définir un tenseur de courbure généralisé $R^{*\alpha}{}_{\beta,ij}$

(2.4) $$\Omega^{*\alpha}{}_\beta \equiv \frac{1}{2} R^{*\alpha}{}_{\beta,ij}\,(dx^i \wedge dx^j).$$

Posons, en coordonnées locales,

(2.5) $$m_\upsilon = m_{jl}\,dx^l, \qquad p^\iota = p^i{}_l\,dx^l, \qquad q = q_l\,dx^l, \qquad \omega_\upsilon = \Gamma^i_{jl}\,dx^l.$$

Nous obtenons

(2.6) $$\left\{\begin{aligned}
\overset{*}{R}{}^0{}_{0,kl} &\equiv \partial_k q_l - \partial_l q_k + m_{ik}p^i_l - m_{il}p^i_k,\\
\overset{*}{R}{}^i{}_{0,kl} &\equiv \partial_k p^i{}_l - \partial_l p^i{}_k + \Gamma^i{}_{jk}p^j_l - \Gamma^i{}_{jl}p^j{}_k + p^i{}_k q_l - p^i_l q_k,\\
\overset{*}{R}{}^0{}_{j,kl} &\equiv \partial_k m_{jl} - \partial_l m_{jk} + m_{ik}\Gamma^i_{jl} - m_{il}\Gamma^i_{jk} + q_k m_{jl} - q_l m_{jk},\\
\overset{*}{R}{}^i{}_{j,kl} &\equiv (\partial_k\Gamma^i_{jl} - \partial_l\Gamma^i_{jk} + \Gamma^i_{hk}\Gamma^h_{jl} - \Gamma^i_{hl}\Gamma^h_{jk}) + p^i{}_k m_{jl} - p^i{}_l m_{jk}.
\end{aligned}\right.$$

Désignons par $R^i{}_{j,kl}$ le tenseur de courbure de ω_υ

$$R^i{}_{j,kl} \equiv (\partial_k\Gamma^i_{jl} - \partial_l\Gamma^i_{jk} + \Gamma^i_{hk}\Gamma^h_{jl} - \Gamma^i_{hl}\Gamma^h_{jk})$$

et posons

$$\overset{*}{R}_{jl} = \overset{*}{R}{}^i{}_{j,il}, \qquad \overset{*}{R}_{0l} = \overset{*}{R}{}^i{}_{0,il};$$

nous obtenons les formules

(2.7) $$\left\{\begin{aligned}
\overset{*}{R}{}^i{}_{j,kl} &\equiv R^i{}_{j,kl} + p^i{}_k m_{jl} - p^i{}_l m_{jk},\\
\overset{*}{R}_{jl} &\equiv R_{jl} + p^i{}_i m_{jl} - p^i{}_l m_{ji},\\
\overset{*}{R}_{0l} &\equiv \partial_i p^i_l - \partial_l p^i{}_i + \Gamma^i_{ji}p^j_l - \Gamma^i_{jl}\,p^j_i + p^i_i\,q_l - p^i_l\,q_i \quad (^5).
\end{aligned}\right.$$

Appliquons la théorie précédente à la théorie unitaire en supposant $n = 4$.

3. *a*. Le tenseur fondamental $g^{\alpha\beta}$ se transforme suivant la loi

(3.1) $$g^{\alpha'\beta'} = g^{\alpha\beta}B^{\alpha'}_\alpha B^{\beta'}_\beta.$$

Ses composantes g^{00}, g^{0i}, g^{i0}, g^{ij} constituent respectivement un scalaire, deux vecteurs et un tenseur définis sur E (V_n).

b. Les transformations (1.4) et (3.1) constituent un groupe.

Les transformations qui conservent le parallélisme sur E (V_n)

(3.2) $$\left(\bar{\overset{*}{\omega}}{}^\alpha_\beta\right) = \left(\overset{*}{\omega}{}^\alpha_\beta\right) + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \delta^i_j A_l \end{pmatrix}, \qquad \overline{g^{\alpha\beta}} = g^{\alpha\beta}$$

forment un groupe. Si l'on suppose que m_υ, p^υ et q dépendent de Γ^i_{jl} il

convient d'ajouter des termes complémentaires dans la dernière matrice de (3.2).

L'ensemble de (3.1), (3.2) et (1.4) constitue une extension du groupe relativiste (²).

c. L'intégrale d'action

$$(3.3)\qquad \mathrm{I}=\int \mathring{\mathrm{R}}_{\alpha j}\,\mathfrak{g}^{\alpha j}\,d\tau,\qquad \mathfrak{g}^{\alpha j}=\sqrt{-g}\,g^{\alpha j}\qquad (g=\det g_{\alpha\beta})$$

est invariante dans le groupe relativiste unitaire à condition que les variables vérifient, *a priori*, la condition

$$(3.4)\qquad 2\,\partial_j\mathfrak{F}^{ij}+p^i{}_l\mathfrak{g}^{0l}-\mathfrak{g}^{0i}p^l{}_l=0,\qquad \text{avec}\quad 2\mathfrak{F}^{ij}=\sqrt{-g}(g^{ij}-g^{ji}).$$

d. Les équations du champ s'obtiennent en appliquant le principe variationnel à l'intégrale I, après avoir précisé les hypothèses faites sur $\omega^\alpha{}_\beta$.

Supposons $a_{lk}\equiv 0$, $g^{00}\equiv 1$.

1° Si $g^{i0}\equiv g^{0i}\equiv 0,\quad \delta^i_j\equiv p^i{}_j,\quad m_{ij}\equiv 0,$

nous obtenons les équations de la théorie d'Einstein-Schrödinger.

2° Si $g^{i0}\equiv g^{0i}\not\equiv 0,\quad p^i{}_j=\delta^i_j,\quad m_{ij}\equiv 0,$

nous obtenons les équations de Mme M.-A. Tonnelat (³).

3° Si $g^{i0}\equiv g^{0i}\equiv 0,\quad p^i{}_j=\delta^i_j,\quad m_{jl}\equiv -\dfrac{p^2}{3}\varphi_{jl}\quad (\varphi_{jl}=g_{[jl]}),$

nous obtenons les équations de M. W. B. Bonnor (⁴).

Nous nous proposons d'étudier ultérieurement les identités de Bianchi relatives à $\Omega^{*\alpha}_\beta$ et d'autres systèmes d'équations obtenus en modifiant les éléments de $\overset{*}{\omega}_U$.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(¹) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions*, p. 88.

(²) A. Einstein, *Louis de Broglie, Penseur et Physicien*, p. 332.

(³) Mme M.-A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié*, p. 129.

(⁴) W. B. Bonnor, *Proc. Roy. Soc.*, 226, A, 1954, p. 366.

(⁵) Les indices *i*, *j*, ... et tous les indices latins prennent les valeurs 1, 2, 3, ..., *n*.
Les indices α, β, ... et tous les indices grecs prennent les valeurs 0, 1, 2, 3, ..., *n*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une généralisation de l'hypothèse des fluctuations aléatoires pour l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire des systèmes.* Note (*) de M. **João Andrade e Silva**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une généralisation de l'hypothèse des fluctuations aléatoires de Bohm-Vigier est proposée; on montre qu'elle est bien adaptée à la représentation des systèmes dans l'espace physique précédemment présentée.

1. Dans une première Note ([1]) nous avons montré que l'hypothèse des fluctuations aléatoires, proposée par MM. Bohm et Vigier ([2]), devrait nécessairement être généralisée si nous voulions lui donner une forme valable pour les systèmes de particules. En nous appuyant sur ces analyses (et notamment sur les modèles hydrodynamiques qui y sont développés) nous examinerons maintenant comment procéder à cette généralisation.

2. Nous représenterons un système de deux particules en interaction par deux fluides conservatifs et deux inhomogénéités et nous supposerons que sur ces fluides agissent des potentiels perturbateurs; comme dans le cas d'une seule particule, le postulat des fluctuations aléatoires généralisé équivaudra à l'ensemble des hypothèses faites sur l'existence et les effets de ces potentiels perturbateurs. Et, étant donné que nous voulons un énoncé qui se réduise à celui de Bohm-Vigier dès que les interactions s'annulent, il est bien évident que nous devons admettre dès le départ que les perturbations modifient profondément et d'une façon imprévisible les mouvements des inhomogénéités.

Or, comme nous l'avons montré auparavant, dès que la position des inhomogénéités devient indéterminée, le système ne pourra être représenté que par une famille (à deux paramètres vectoriels) de couples de fluides corrélés. En présence de fluctuations la description du système par une famille de couples de fluides est, certes, une représentation « maximale ». D'autre part, un potentiel supplémentaire fera passer, en général, d'une famille de couples de fluides à une autre. Dans ces conditions, nous ne pourrons plus supposer (comme dans le cas d'une seule particule) que « le mouvement moyen des fluides est insensible aux potentiels perturbateurs » mais nous avons certainement le droit d'admettre que la nature des fluctuations est telle que

A. le mouvement moyen des fluides est décrit par la famille de couples de fluides qui les représenteraient en absence de perturbations.

Nous avions déjà fait remarquer qu'il y avait une correspondance biunivoque entre les couples possibles de mouvements corrélés des inhomogénéités et les couples de fluides de la famille (pour une forme initiale des deux fluides bien déterminée). La condition b' de Bohm-Vigier qui

postule que « les inhomogénéités ont une probabilité non nulle de passer d'une ligne de courant (non perturbée) du fluide à n'importe quelle autre » se traduit ainsi dans ce nouveau contexte en disant que, à cause des fluctuations,

B. le système a une probabilité non nulle de passer d'un couple de fluides à n'importe quel autre de la même famille.

3. Si les interactions entre les particules s'annulent, chaque fluide deviendra indépendant de l'autre inhomogénéité; ainsi la famille de couples de fluides se décompose en deux familles distinctes, l'une pour chaque particule. Dans chacune, tous les éléments seront identiques du point de vue des fluides et ne se distingueront que par le fait qu'ils attribuent des positions différentes à l'inhomogénéité respective, chacun d'eux correspondant à une inhomogénéité qui se déplace sur une certaine ligne de courant bien déterminée. Et, dans ces conditions, si tous les éléments d'une famille représentent un même état bien déterminé du fluide, notre condition A se borne à exprimer que le mouvement moyen du fluide est son mouvement non perturbé (condition a' de Bohm-Vigier); inversement, nous voyons bien que la seule généralisation acceptable de a' est la condition A. De même, la condition B revient, en absence d'interactions, à postuler que les perturbations font passer l'inhomogénéité d'une ligne de courant à une autre; ici encore nous trouvons la seule transcription naturelle de la condition b' de Bohm-Vigier.

4. Pour que ces considérations soient valables il est indispensable qu'elles disposent d'un support analytique correspondant. Nous allons montrer qu'il en est bien ainsi.

Par hypothèse [3] un système de deux particules est représenté par deux ondes continues ψ_i :

$$\psi_i = \psi_i\left(\vec{r},\ \vec{R}_k(t),\ t\right) = a_i e^{\frac{i\varphi_i}{\hbar}} \qquad (i,\ k = 1,\ 2;\ i \neq k) \tag{1}$$

sur lesquels évoluent deux points matériels $\vec{R}_i\,(t)$. Ces ondes obéissent aux équations d'évolution

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial a_i^2}{\partial t} - \frac{1}{m_i}\nabla(a_i^2\nabla\varphi_i) = 0,\\ &\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \frac{1}{2m_i}(\nabla\varphi_i)^2 + V_{ik}\left(\vec{r},\ \vec{R}_k(t),\ t\right) + Q_i,\\ &Q_i = -\frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{1}{m_i}\left(\frac{\nabla^2 a_i}{a_i} + \frac{2(\nabla a_i \nabla_i a_k)}{a_i a_k} + \frac{\nabla_i^2 a_k}{a_k}\right) + \frac{1}{m_k}\left(\frac{2(\nabla_k a_i \nabla a_k)}{a_i a_k} + \frac{\nabla_k^2 a_i}{a_i}\right)\right]. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

L'intégration du système (2), une fois données les conditions aux limites et la forme initiale des ψ_i, nous apporte la connaissance des fonctions (1). Le théorème du guidage

$$\vec{v}_i = -\frac{1}{m_i}\left[\nabla\varphi_i\left(\vec{r},\ R_k(t),\ t\right)\right]_{r=R_i} \tag{3}$$

fournit alors un système de six équations différentielles simultanées dont les solutions, mises sous la forme

$$\vec{R}_i = \vec{R}_i(t, \vec{R}_{i0}, \vec{R}_{k0}) \tag{4}$$

sont les mouvements des points matériels (les constantes d'intégration $\vec{R}_{i0}$ et $\vec{R}_{k0}$ étant, évidemment, ses positions initiales). L'introduction de (4) en (1) conduit à la détermination des ondes φ_i en chaque point de l'espace et à chaque instant

$$\varphi_i = f_i(\vec{r}, \vec{R}_{i0}, \vec{R}_{k0}, t). \tag{5}$$

Du point de vue qui nous intéresse la propriété essentielle de ce formalisme est la possibilité, dès que nous connaissons les formes initiales des φ_i, de déterminer explicitement les fonctions (5) — qui dépendent, bien entendu, des deux paramètres vectoriels $\vec{R}_{i0}$ et $\vec{R}_{k0}$. Et, puisque ces paramètres traduisent les positions initiales des points matériels, il est bien évident que, dès que ces positions sont inconnues, le système devra être représenté par une famille à deux paramètres vectoriels. Pour une certaine forme initiale des ondes, chaque paire de valeurs de $\vec{R}_{i0}$ et $\vec{R}_{k0}$ nous donne un mouvement des points matériels bien déterminé par les fonctions (4); nous voyons qu'il en résulte une correspondance biunivoque entre les couples d'éléments de la famille et les mouvements corrélés des deux points matériels. Passer d'une trajectoire à l'autre correspond à passer d'une position initiale à une autre et doit donc se traduire par le passage d'un couple d'éléments de la famille à un autre (condition B).

D'autre part, si nous introduisons dans les équations (2) un potentiel supplémentaire, les fonctions φ_i sous la forme (1) et, donc, sous la forme (5), seront modifiées. Autrement dit, la présence d'un potentiel perturbateur fait, en général, passer d'une famille de couples corrélés de fluides à une autre. La condition A correspond à une restriction nécessaire sur la nature des potentiels perturbateurs. Enfin le fait que les fonctions (1) [ou (5)] sont indépendantes des mouvements des points matériels assure que cette condition garde toujours son sens.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) J. ANDRADE E SILVA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1785.

(2) D. BOHM et J.-P. VIGIER, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 208.

(3) J. ANDRADE E SILVA, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2018.

(*Institut Henri Poincaré.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogénures d'argent.* Note de M. **Henri Chateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Les principales études sur les cristaux mixtes d'halogénures d'argent ont porté sur les distances réticulaires et les densités [1]. Quelques auteurs en ont déterminé les propriétés thermodynamiques, mais les résultats, fragmentaires, se rapportent uniquement au système ClAg-BrAg [2], [3] et ne suffisent pas pour la prévision des équilibres thermodynamiques.

Pour compléter les résultats déjà obtenus, nous avons déterminé l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie de cristaux mixtes des trois systèmes ClAg-BrAg, BrAg-IAg et ClAg-IAg, entre 25 et 70° C.

Nous nous bornerons à indiquer ici le principe général du travail et les résultats relatifs au système ClAg-BrAg. Les deux autres systèmes feront l'objet de publications ultérieures.

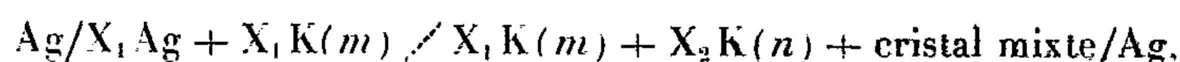
Lorsqu'un cristal mixte d'halogénures d'argent est plongé dans une solution aqueuse mixte d'halogénure alcalin, la composition de la phase liquide en équilibre avec le solide est une fonction bien déterminée de la composition du solide. Comme l'ont précisé Vaslow et Boyd [3], on peut écrire la relation

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{(X_1K)}{(X_2K)} \frac{x_2}{x_1} \frac{K_{X_1Ag}}{K_{X_2Ag}} \frac{\gamma_{X_1^-}}{\gamma_{X_2^-}},$$

où f_1 et f_2 sont les coefficients d'activité des halogénures d'argent dans la phase solide, (X_1K) et (X_2K) les concentrations des halogénures alcalins dans le phase aqueuse, x_1 et x_2 les fractions molaires des deux halogénures, K_{X_1Ag} et K_{X_2Ag} les produits de solubilité des deux sels d'argent.

La composition de la solution permet de calculer le rapport des coefficients d'activité f_1 et f_2.

Connaissant f_1/f_2 on détermine f_1 et par suite f_2, en mesurant la force électromotrice E de la pile :


$$Ag/X_1Ag + X_1K(m) // X_1K(m) + X_2K(n) + \text{cristal mixte}/Ag,$$

où n est la concentration de X_2K en équilibre avec le cristal mixte pour une concentration m de X_1K (X_1Ag étant plus soluble que X_2Ag). La pile ci-dessus ne présente pas de potentiel de jonction liquide car n est très petit devant m. E, indépendante de m, est égale à $RT/F \mathrm{Log}_e x_1 f_1$, d'où f_1. L'enthalpie libre de formation de 1 mol-g de solution solide est donnée par

$$(1) \qquad \Delta G = RT(x_1 \mathrm{Log}_e f_1 + x_2 \mathrm{Log}_e f_2 + x_1 \mathrm{Log}_e x_1 + x_2 \mathrm{Log}_e x_2).$$

L'enthalpie de formation ΔH des solutions solides est obtenue avec une bonne précision en considérant la déviation entre les distances réticulaires expérimentales et calculées pour une solution solide idéale. La variation

d'entropie ΔS est déduite de la relation classique

(2) $$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S.$$

Système ClAg-BrAg. — Le chlorure et le bromure d'argent cristallisent dans le système cubique à faces centrées genre ClNa; leurs cristaux mixtes sont de même type. La maille *a* suit rigoureusement la loi de Végard (4) :

$$a(\text{Å}) = 5{,}5502 + 2{,}246.10^{-3}\,B,$$

où B est le pourcentage molaire de bromure d'argent.

L'analyse des résultats montre que pour une température donnée, les coefficients d'activité suivent les deux lois suivantes :

1° f_{BrAg} et f_{ClAg} prennent des valeurs égales pour des fractions molaires identiques (*fig.* 1);

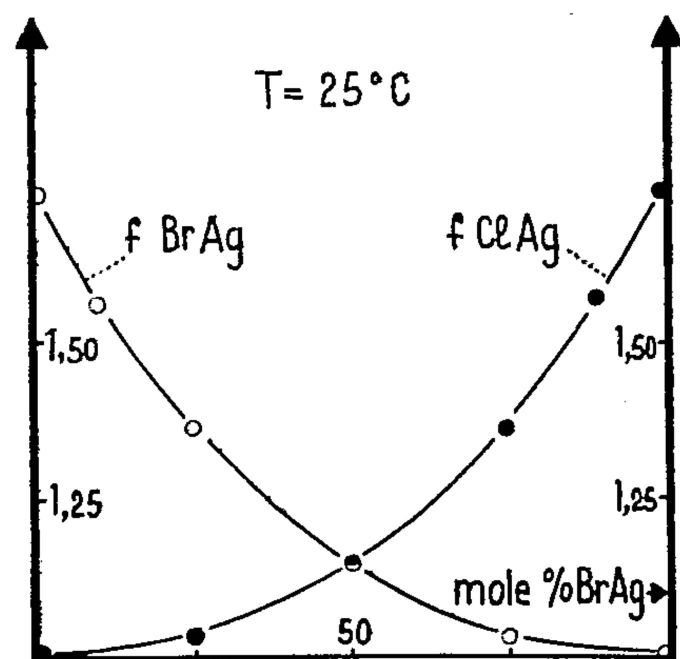


Fig. 1.

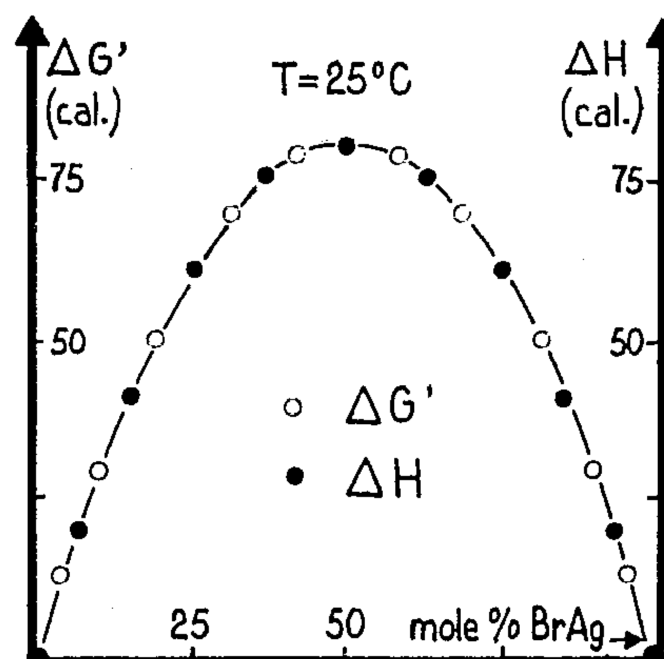


Fig. 2.

2° On a $\mathrm{Log}_e f_{ClAg} = W x^2_{BrAg}/RT$, où W est une constante.

Par analogie avec les solutions liquides, on peut donc attribuer aux solutions solides de chlorure et de bromure d'argent les propriétés remarquables des solutions « strictement régulières ».

Ainsi, la formation de la solution solide réelle est accompagnée d'une variation d'entropie identique à celle qu'on obtiendrait en formant une solution solide idéale; la chaleur de formation ΔH doit alors être égale à l'enthalpie libre ΔG′ du passage de la solution idéale à la solution strictement régulière. La figure 2 représente, en fonction de la composition, les variations de ΔH déterminé à partir des données cristallographiques et l'enthalpie libre ΔG′ égale à

$$RT(x_{ClAg}\,\mathrm{Log}_e f_{ClAg} + x_{BrAg}\,\mathrm{Log}_e f_{BrAg})$$

Les deux courbes sont entièrement superposables, ce qui confirme les propriétés régulières des solutions solides.

La variation d'entropie calculée selon l'équation (2) est égale à celle

déduite de la mécanique statistique relative aux solutions idéales

$$\Delta S = R(x_{ClAg} \operatorname{Log}_e x_{ClAg} + x_{BrAg} \operatorname{Log}_e x_{BrAg})$$

Sa valeur maximale (— 2,59.cal/mole) correspond à une composition équimoléculaire en halogénures de la solution solide.

Ces solutions solides se forment avec absorption de chaleur toujours très faible (égale ou inférieure à 80 petites calories par mole). Un mélange pulvérulent de ClAg et de BrAg purs et secs doit donc constituer un système presque indifférent, d'où la nécessité d'élever considérablement la température du mélange (100-200°) pour obtenir un début de formation de cristaux mixtes au bout de plusieurs jours [1].

Sur la miscibilité des sels ClAg et BrAg n'était pas complète, il devrait exister un domaine de démixtion. Les teneurs p_1 en chlorure et p_2 en bromure correspondant à la composition des deux phases seraient identiques, en raison de la symétrie, d'où $p_1 = p_2 = P$. Comme P doit être indépendant de la composition moyenne du mélange, on peut rechercher s'il existe une valeur de P pour laquelle ΔG présente un maximum; mais on trouve une valeur supérieure à 100 %, ce qui est impossible pratiquement. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on doit donc obtenir une seule phase, quelle que soit la composition du mélange, ce qui est bien en accord avec les résultats cristallographiques.

Remarque. — Le calcul montre que l'isomorphisme entre deux composés donnant des solutions solides strictement régulières n'est pas une condition suffisante pour obtenir une miscibilité en toutes proportions. Si la différence entre les mailles des réseaux cristallins purs est trop grande, l'endothermicité de la réaction serait telle que la variation d'énergie libre serait positive, ce qui est théoriquement impossible. Dans ce cas, on obtient deux phases solides.

(1) H. Chateau, M. C. Moncet et J. Pouradier, *Intern. Konfer. wiss .Phot. Köln*, 1956, p. 16, 20 et 23; *Sc. Ind. phot.*, [2], 27, 1956, p. 402; [2], 28, 1957, p. 41 et 89.

(2) E. D. Eastman et R. T. Milner, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 444.

(3) F. Vaslow et G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4691.

(4) H. Chateau et M. C. Moncet (sous presse).

(*Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé.*)

ACOUSTIQUE. — *Relation, dans les jets d'air à grande vitesse, entre la forme, les dimensions de la buse et la nature des émissions acoustiques.* Note de M. **François Canac** et Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans de précédentes Notes (1), l'un de nous deux a montré comment, dans l'étude des jets d'air issus d'un ajutage convergent, on pouvait expérimentalement mettre en évidence des émissions sonores très aiguës, à longueurs d'onde liées à la pression génératrice.

Dans le cas d'un jet bidimensionnel (issu d'une buse rectangulaire) les longueurs d'onde croissent de façon continue quand la pression croît et il existe une longueur d'onde et une pression limite.

Dans le cas d'un jet de révolution (issu d'une buse circulaire) la croissance a lieu en gros comme précédemment, mais la courbe longueur d'onde-pression se fragmente en éléments successifs disposés en paliers. Il existe donc pour chacun des éléments une longueur d'onde maxima limite.

La présente Note est relative aux rapports entre ces longueurs d'onde limites et la forme de la buse.

Jets bidimensionnels. — Pour une pression donnée, les jets rectangulaires émettent des ondes dont la longueur croît avec la « hauteur » du rectangle de la section de sortie de l'ajutage, mais sont indépendantes de la « largeur » de celui-ci. Toutefois pour une hauteur donnée, la courbe longueur d'onde-pression s'arrête en un point d'autant plus reporté vers les hautes pressions que la largeur de la buse est plus grande. En d'autres termes, en faisant croître la pression, les longueurs d'onde émises augmentent jusqu'à ce que la demi-longueur d'onde soit égale à la largeur de la buse. Celle-ci joue ainsi le rôle de filtre de fréquence passe-haut.

TABLEAU I.

Jets « rectangulaires ».

Dimensions de la section de sortie de l'ajutage :		Demi-longueur d'onde limite (vers les hautes pressions) d'une émission sonore décelable
hauteur h (mm).	largeur l (mm).	(mm).
3,5	28	> 25
3,5	21	20
3,5	14	14,5
3,5	10,5	9,8
3,5	8	8,05
4,5	27	25
4,5	18	19,5
4,5	13,5	12,6

Jets de révolution. — Pour une pression donnée, les jets circulaires

émettent des longueurs d'onde proportionnelles au diamètre de la buse.

TABLEAU II.

Jets « circulaires ».

D, domaines de pressions pour lesquels la courbe longueur d'onde-pression est continue (¹) (numérotés à pression croissante);
Φ, diamètre de la section de sortie des ajutages utilisés (en millimètres);
λ_l, longueur des ondes limites (vers les hautes pressions), pour lesquelles se produit un brusque changement dans l'émission (en millimètres);
K, rapport de la longueur d'onde limite au diamètre de la buse, dans chaque domaine : $\lambda_l/\Phi = K_n$.

Φ...	6.	8.	8,5.	9,5.	10.			12.			14.
					Domaine 1.						
λ_l...	9,71	13,33	13,6	–	15,45	16,2	17	–	20	18,8	21,2
K_1...	1,6	1,7	1,6	–	1,5	1,6	1,7	–	1,7	1,6	1,5
					Domaine 2.						
λ_l...	11,7	13,6	15,45	17	16,2	18,9	16,1	22,7	23,2	20	22,6
K_2...	2	1,7	1,8	1,8	1,6	1,9	1,6	1,9	1,9	1,7	1,6
					Domaine 3.						
λ_l...	17	22,66	23,44	28,3	30,9	29,6	31,4	37,8	39	37,7	37,7
K_3...	2,8	2,8	2,8	3	3,1	3	3,1	3,1	3,3	3,1	2,7
					Domaine 4.						
λ_l...	18,9	24,28	26,1	27,1	32,4	28,8	36,1	35,8	35,4	36,9	42,5
K_4...	3,2	3	3,1	2,9	3,2	2,9	3,6	3	2,9	3,1	3
					Domaine 5.						
λ_l...	23,61	36,17	35,8	38,63	45,2	39,08	46,6	45,3	45,3	45,3	61,8
K_5...	3,9	4,5	4,2	4,1	4,5	3,9	4,7	3,8	3,8	3,8	4,4

Dans chaque domaine la valeur moyenne du rapport $K = \lambda/\Phi$ pour les différents diamètres de la buse est

Domaines...	1.	2.	3.	4.	5.
K_{moyen}..........	1,6	1,8 (²)	3	3	4

Ainsi on peut dire que les longueurs d'onde limites dans chaque domaine sont très sensiblement des multiples entiers du diamètre. La buse joue encore ici un rôle de filtre que nous nous proposons d'interpréter.

(¹) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 490; 240, 1955, p. 1972 et 2055.
(²) Il est à remarquer que les émissions du domaine 3 gênent la perception du domaine 2. La moyenne trouvée pour celui-ci est donc faible, et très souvent nous avons trouvé des valeurs tout à fait voisines de 2.

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la courbe d'aimantation à basse température du gallate d'erbium.* Note de MM. **Yves Ayant** et **Jean Thomas**, transmise par M. Louis Néel.

La structure cristalline connue des gallates de terre rare a permis de bâtir un modèle du couplage cristallin rendant compte de la courbe d'aimantation du gallate d'erbium à des températures de l'ordre de quelques degrés K; l'étude expérimentale avait mis en évidence un blocage plus élevé dans les champs forts que dans les champs faibles. Cette particularité provient essentiellement de la distorsion du couplage cristallin par rapport à un couplage cubique.

1. Dans les gallates de terres rares, chaque ion terre rare est entouré de 8 ions oxygène constituant avec une bonne approximation un cube déformé de la façon suivante : deux faces opposées du cube ont tourné d'un angle $\pm\alpha$ autour de l'axe quaternaire qui leur est perpendiculaire ($\alpha = 11^{\circ}$ environ).

Par rapport à un potentiel cubique pur, cette déformation entraîne :

1° L'apparition de termes de degré impair qui ne donneraient un effet qu'en poussant le calcul des perturbations au deuxième ordre et qui de ce fait sont largement négligeables devant les autres.

2° La modification entraînée pour les termes pairs, et en particulier celui du quatrième ordre auquel nous nous limitons, est facile à calculer à partir de la matrice représentant le couplage purement cubique égale à AH_J, où A est une constante en principe connue (si l'on connaît les fonctions radiales $4f$) avec

$$H_J = J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 - \frac{3}{2J+1}\,\mathrm{Tr}\,J_z^4.$$

En effet, pour les termes pairs, la contribution d'une face du cube est la moitié du terme purement cubique; il suffit donc de faire tourner $(1/2)H_J$ de $\pm\alpha$ et d'additionner; la représentative du couplage cristallin H′ sera

$$\langle M' | H' | M \rangle = \frac{1}{2}\langle M' | H_J | M \rangle [e^{i\alpha(M'-M)} + e^{-i\alpha(M'-M)}] = \langle M' | H_J | M \rangle \cos\alpha(M'-M),$$

H_J n'a que des termes $|M' - M| = 0$ ou 4; donc la seule opération à lui faire subir est de multiplier les termes non diagonaux par $\cos 4\alpha$.

2. Le fondamental de $Er^{+++}(J = 15/2)$ dans le potentiel précédent est un niveau double dont un des états est

$$\left|\frac{15}{2}\right\rangle + 0{,}12\left|\frac{7}{2}\right\rangle + 0{,}19\left|-\frac{1}{2}\right\rangle + 0{,}04\left|-\frac{9}{2}\right\rangle,$$

l'autre état s'obtenant en inversant le signe des M.

Ce fondamental est donc constitué à une première approximation d'états

$\pm$ 15/2 purs, ce qui permet de calculer la courbe d'aimantation $\sigma(H/T)$ aux basses températures. Seule la composante H_z du champ magnétique est active et donne lieu à une aimantation.

$$\sigma_0 \operatorname{th}\left(\frac{\sigma_0 H_z}{kT}\right),$$

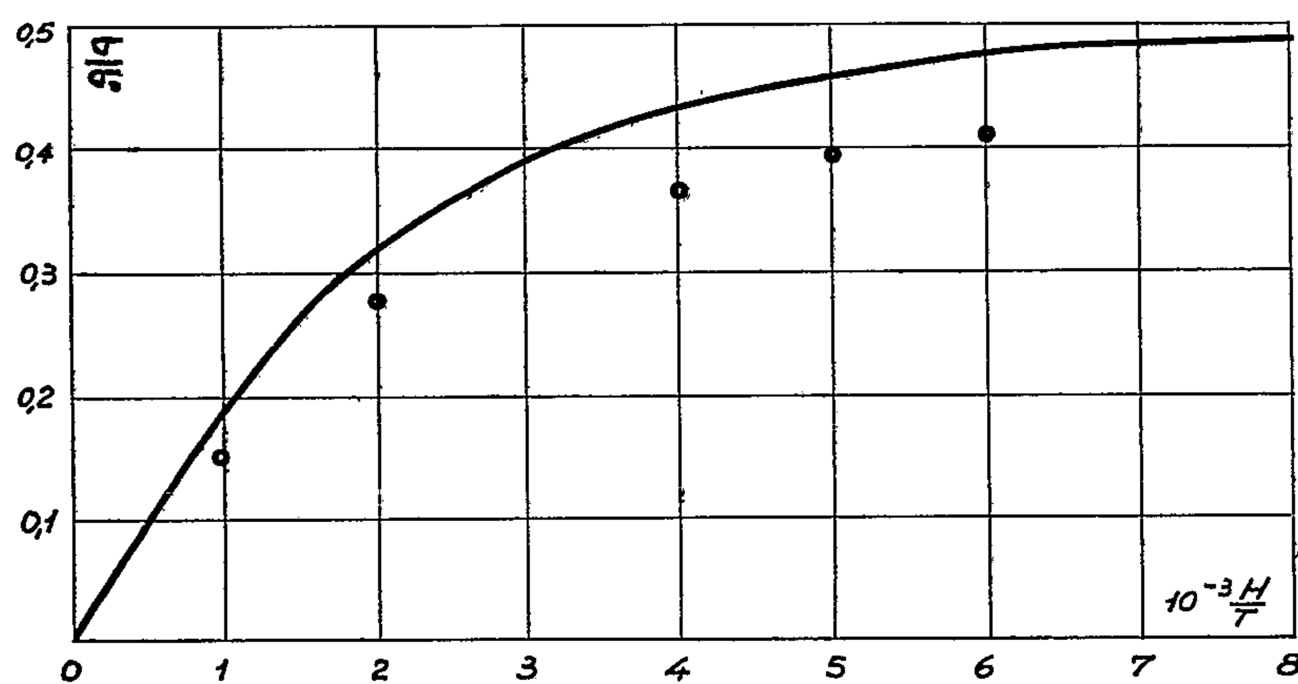
où $\sigma_0 = g_J J$ M.B. est la saturation théorique sans blocage. Pour une poudre, nous avons donc

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{4\pi}\iint d\Omega \cos\theta \operatorname{th}\left(\frac{\sigma_0 H\cos\theta}{kT}\right) = F\left(\frac{\sigma_0 H}{kT}\right),$$

$$F(x) = \frac{1}{2} - 2\int_0^1 \frac{u\,du}{e^{2ux}+1} = \frac{x}{3}\left[1 - \frac{x^2}{5} + \frac{2}{35}x^4\ldots\right] \qquad (x \to 0)$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{1}{2x^2}\left[\frac{\pi^2}{12} + \sum_{n=1}^{\infty}(-)^n\left(\frac{2x}{n} + \frac{1}{n^2}\right)e^{-2nx}\right] \qquad (x \to \infty).$$

La figure ci-dessous compare la courbe théorique σ/σ_0 en fonction de H/T et les points expérimentaux obtenus par Pauthenet (¹). Il subsiste un



écart de 10 à 15 %, dont une partie au moins doit provenir de l'hypothèse de travail de l'état $|\pm 15/2\rangle$ pur.

(¹) *Colloque International de Magnétisme*, Grenoble, juillet 1958, à paraître dans *Journal de Physique et le Radium*, février 1959.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

MAGNÉTISME. — *Mesure directe de la largeur des courbes de résonance des matériaux ferromagnétiques.* Note de MM. **Roger Vautier** et **André-Jean Berteaud**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs rendent compte d'une méthode de mesure directe en cavité de la largeur ΔH des courbes d'absorption $\mu''(H)$ qui dispense du relevé complet de ces courbes.

De nombreux auteurs ont étudié le problème de la mesure en cavité de l'absorption μ'' des matériaux ferromagnétiques, lorsqu'on fait varier le champ continu H appliqué. Ils ont donc mis au point différentes méthodes de mesure de μ'' qui consistent soit à évaluer, pour chaque valeur de H, la surtension Q_e de la cavité contenant l'échantillon, soit à adapter l'appareillage à la forme de l'expression reliant μ'' à la surtension Q_e. Cette dernière méthode permet alors un enregistrement graphique de μ'' (H). Dans les deux cas, ils ont réalisé le relevé complet de la courbe d'absorption pour en déduire ΔH. Étant donné l'importance de ce paramètre, il nous a paru intéressant de mettre au point une méthode permettant sa mesure directe, sans avoir à relever complètement la courbe d'absorption. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des variations de ΔH en fonction des paramètres tels que : type d'échantillon, forme, dimension, degré de polissage, etc.

Divers auteurs ont montré que l'absorption μ'' est directement liée à la variation de la surtension Q_e de la cavité contenant le matériau, celui-ci étant situé à un maximum de champ magnétique H. F.. J. O. Artman et P. E. Tannenwald [1] ont établi notamment une expression de la forme

$$\mu'' = A\frac{Q_v - Q_e}{Q_e},$$

Q_v désignant la surtension de la cavité vide et Q_e la surtension de la cavité avec échantillon et champ magnétique appliqué; A est une constante qui dépend du type de cavité et du mode utilisé, des volumes de la cavité et de l'échantillon et de Q_v.

A la résonance du matériau $Q_e = Q_1$ et $\mu'' = \mu''_1$ tels que

$$\mu''_1 = A\frac{Q_v - Q_1}{Q_1}.$$

A mi-hauteur de la courbe d'absorption $Q_e = Q_2$ et $\mu'' = (\mu''_1/2)$ tels que

$$\frac{\mu''_1}{2} = A\frac{Q_v - Q_2}{Q_2}.$$

On en déduit

(1) $$Q_2 = \frac{2Q_vQ_1}{Q_v + Q_1}.$$

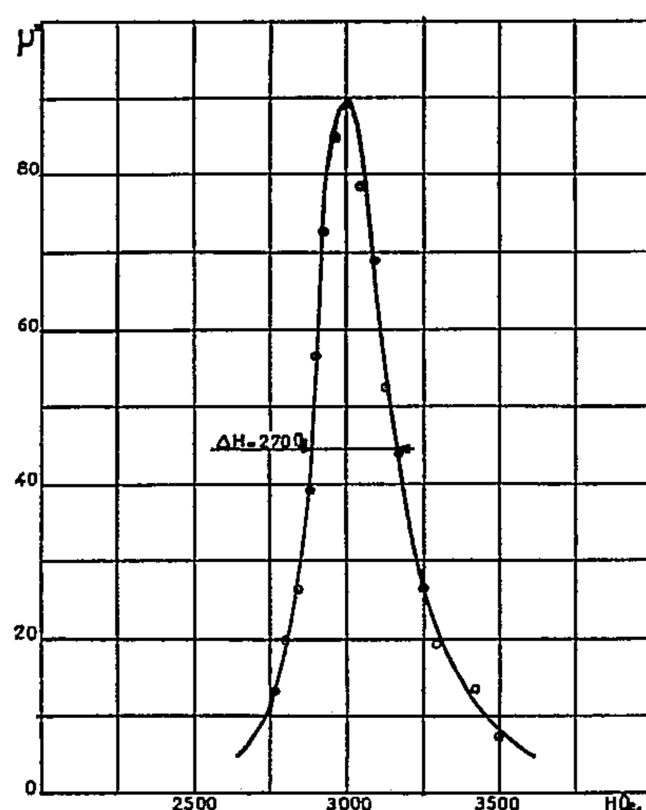
Si l'on règle la puissance H. F. de façon à rester dans la région de détection quadratique du cristal, la tension continue détectée V est proportionnelle au carré de la tension H. F. appliquée. A la résonance d'une cavité, la tension H. F. est proportionnelle au coefficient de surtension Q de celle-ci. Par conséquent

$$v = aQ^2.$$

Aux valeurs Q_0, Q_1 et Q_2 de la surtension correspondent des tensions détectées V_0, V_1 et V_2 telles que la relation (1) soit vérifiée. Cette relation devient

$$V_2 = \frac{4V_0V_1}{(\sqrt{V_0}+\sqrt{V_1})^2}.$$

Si l'on adopte toujours la même valeur de V_0 pour le champ H nul,



valeur telle qu'on soit dans la région de détection quadratique, on peut tracer la courbe $V_2 = f(V_1)$ pour cette valeur de V_0.

La mesure de ΔH consiste alors à régler la puissance H. F. de façon à obtenir la tension V_0 pour $H = 0$. On règle ensuite H pour obtenir la résonance gyromagnétique et l'on note la valeur V_1 de la tension détectée. On déduit de la courbe $V_2 = f(V_1)$ la valeur de V_2 correspondant à la mi-hauteur. On mesure les champs H′ et H″ tels qu'on obtienne cette valeur V_2 de la tension détectée et l'on a $\Delta H = |H' - H''|$.

Le paramètre ΔH étant fondamental dans l'étude de l'amortissement des matériaux ferromagnétiques, on a ainsi une méthode de mesure très rapide et une précision qui ne dépend que de l'appareil de mesure des tensions détectées et du dispositif de mesure de H.

La mesure des tensions détectées est grandement facilitée par l'emploi d'une cavité à transmission plutôt qu'à réflexion; c'est ainsi que nous avons été amenés à utiliser une cavité cylindrique TE_{112} dont on étudie la

variation d'énergie à l'aide d'une petite sonde qui prélève directement l'énergie dans la cavité [2].

Nous avons fait des mesures comparatives avec la méthode classique qui consiste à évaluer la surtension Q_e pour chaque valeur de H et les résultats obtenus sont en bon accord avec celle-ci.

La figure représente la courbe obtenue au voisinage de la résonance pour un ferrite de composition 4,8 Fe_2O_3, 0,2 Cr_2O_3, 3 Y_2O_3 sous forme d'une sphère de 1,02 mm de diamètre. On en déduit une largeur $\Delta H = 270$ Oe. La mesure directe nous a fourni $\Delta H = 280$ Oe.

(1) J. O. Artman et P. E. Tannenwald, *J. Appl. Phys.* (U. S. A.), 26, n° 9, 1955, p. 1124-1132.

(2) R. Vautier et A.-J. Berteaud, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1574.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps Solide de Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination graphique de la caractéristique d'utilisation d'un amplificateur magnétique.* Note de M. **Étienne Pio**, transmise par M. Charles Camichel.

Ayant établi dans une précédente Note (1) le schéma équivalent d'une cellule amplificatrice, l'auteur propose une méthode graphique permettant le tracé de la caractéristique d'utilisation d'un amplificateur magnétique, méthode qui peut tenir compte de la non-linéarité du redresseur associé à l'amplificateur.

Considérons (*fig.* 1) le schéma équivalent de la cellule amplificatrice de base.

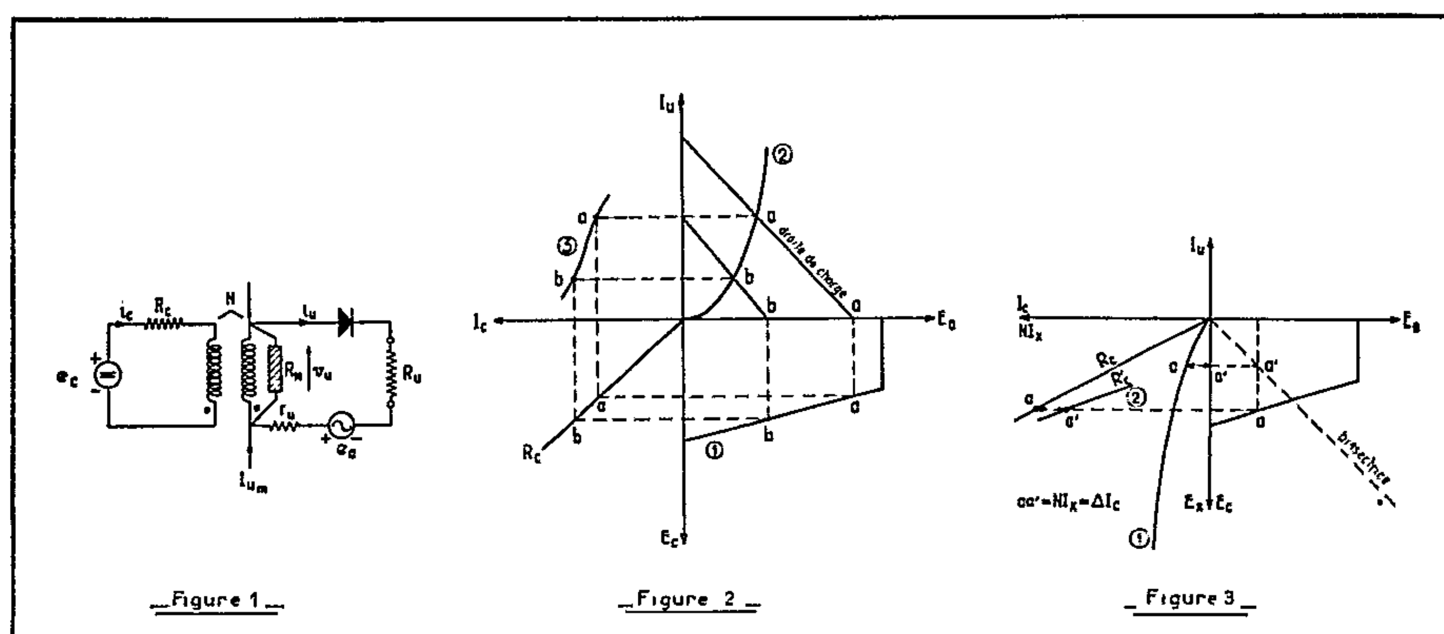


Figure 1 — Figure 2 — Figure 3

En supposant d'abord le redresseur parfait, on peut déterminer la tension moyenne appliquée aux bornes de l'enroulement d'utilisation qui, pendant l'alternance négative de la tension d'alimentation, est de la forme

$$(1) \qquad V_{u(n)} = \frac{E_c N R_M}{R_M + N^2 R_c} - R I_{cm} \frac{N R_M}{R_M + N^2 R_c},$$

avec

$$I_{cm} = N I_{um}.$$

A l'alternance suivante, la tension nominale de sortie sera

$$(2) \qquad E_0 = E_a - V_{u(n+1)} = E_a - V_{u(n)}.$$

Cette équation est représentée par la courbe 1 de la figure 2.

Connaissant maintenant la courbe caractéristique $I_u = f(V_d)$ du redresseur (courbe 2) et sa tension aux bornes étant

$$(3) \qquad V_d = E_0 - (R_u + r_u) I_u,$$

il est possible, pour chaque valeur de E_0 correspondant à une valeur bien déterminée de $E_c = R_c I_c$ de tracer la droite de charge relative à l'équation (3) et ainsi de reconstituer la caractéristique $I_u = f(I_c)$ de l'amplificateur (courbe 3).

On peut aussi tenir compte de la résistance inverse du redresseur; nous avons en effet, pour la tension inverse appliquée à ses bornes pendant l'alternance négative de la tension d'alimentation :

$$E_x = E_a - V_{u(n)} = E_0. \quad (4)$$

Pour retrouver le même courant de sortie que dans le cas idéal, il faudra diminuer le courant de commande de la quantité $\Delta I_c = NI_x$.

Connaissant la caractéristique inverse du redresseur $NI_x = f(E_x)$ représentée par la courbe 1 de la figure 3, on peut déterminer graphiquement une résistance de commande R'_c équivalente, ce qui permet de se ramener au cas de la figure 2, la droite d'équation $E_c = R_c I_c$ devenant la courbe $E_c = R'_c I_c$ (courbe 2) de la figure 3.

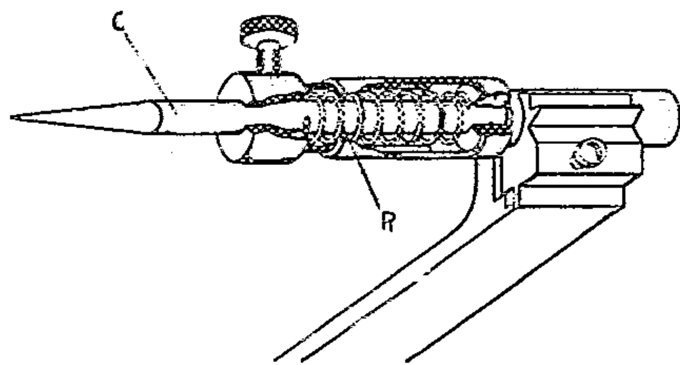
Cette méthode, que nous proposons ici, peut s'étendre à des montages plus complexes résultant de l'association de plusieurs circuits de base.

(1) E. Bernard et E. Pio, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 394.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Films de parlodion-carbone utilisables en Microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Roger Dargent**, **Louis Durrieu** et Mme **Jacqueline Rzepka**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Description d'une nouvelle technique de films composites parlodion-carbone. Ces films transparents allient à la résistance mécanique du parlodion, la résistance au faisceau d'électrons du carbone.

Depuis les travaux de D. E. Bradley (1) les films de carbone sont couramment employés en Microscopie électronique. Leur préparation est très facile, on peut les utiliser sous des épaisseurs voisines de 200 Å et ils sont particulièrement transparents aux électrons.



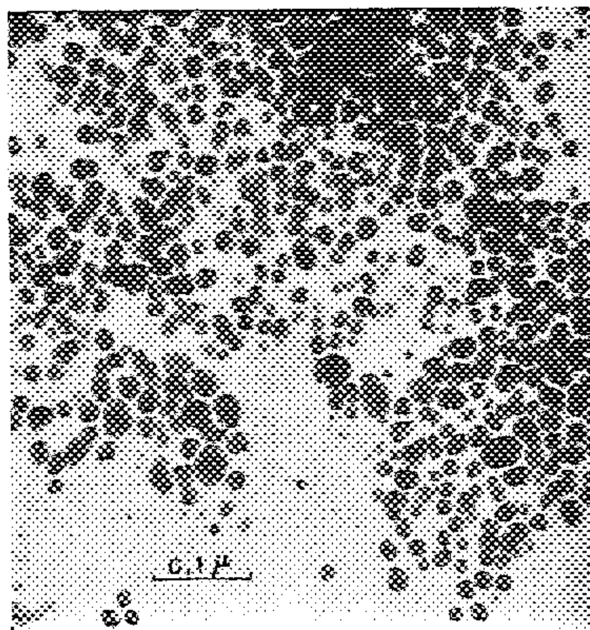


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cette pièce représente l'électrode mobile de carbone (C) du dispositif d'évaporation. Un ressort (R) assure un contact permanent.

Fig. 2. — Grains d'argent colloïdal. (Le grandissement direct est de 90 000.)

Mais pour des raisons que nous ne pouvons encore préciser et qui paraissent liées à la nature de la couche intermédiaire nécessaire à l'arrachage du film de son support de verre, les films obtenus sont souvent déchirés et difficilement utilisables.

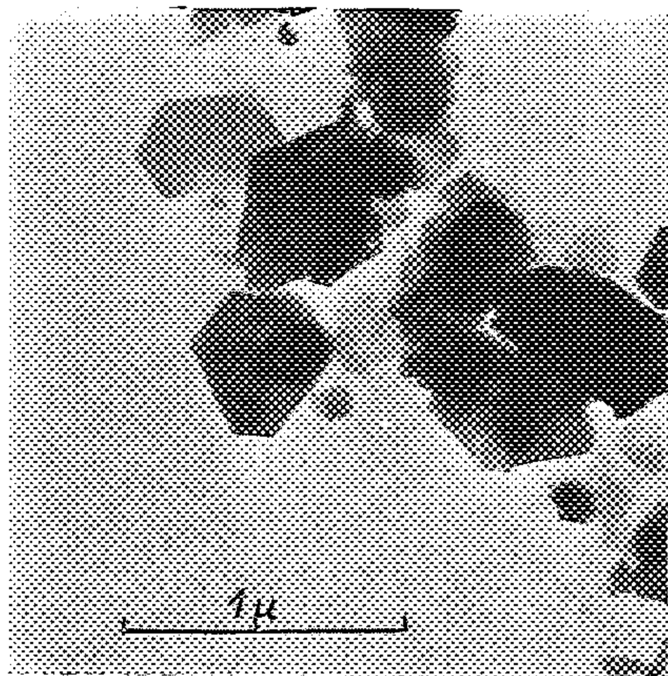
C'est pour remédier à ces difficultés que nous proposons des membranes composites de parlodion et de carbone dont la préparation est des plus simples.

Nous utilisons un disque circulaire en laiton de 80 mm de diamètre, percé de trous de 2 mm de diamètre et muni d'anses qui permettent sa manipulation. Il est immergé dans une des deux moitiés d'une boîte de Pétri de 120 à 150 mm de diamètre, remplie d'eau distillée très propre.

A l'aide d'un compte-gouttes, nous laissons tomber sur la surface de l'eau, en son centre, une goutte de solution de parlodion à 1,25 % dans l'acétate d'isoamyle. Un film de parlodion d'environ 150 Å d'épaisseur

se forme sur la surface de l'eau, au fur et à mesure de l'évaporation du solvant. Il est recommandé de faire ainsi deux ou trois films successifs avant de recueillir la membrane définitive. Cette opération a pour but de rendre les films supports plus propres, plus homogènes et plus résistants.

Pour arracher le film de la surface de l'eau, le disque est soulevé très lentement et maintenu bien horizontal. Les trous dont il est percé permettent l'évacuation de l'eau. Après avoir été bien essoré, l'ensemble est placé durant quelques heures dans un dessicateur.



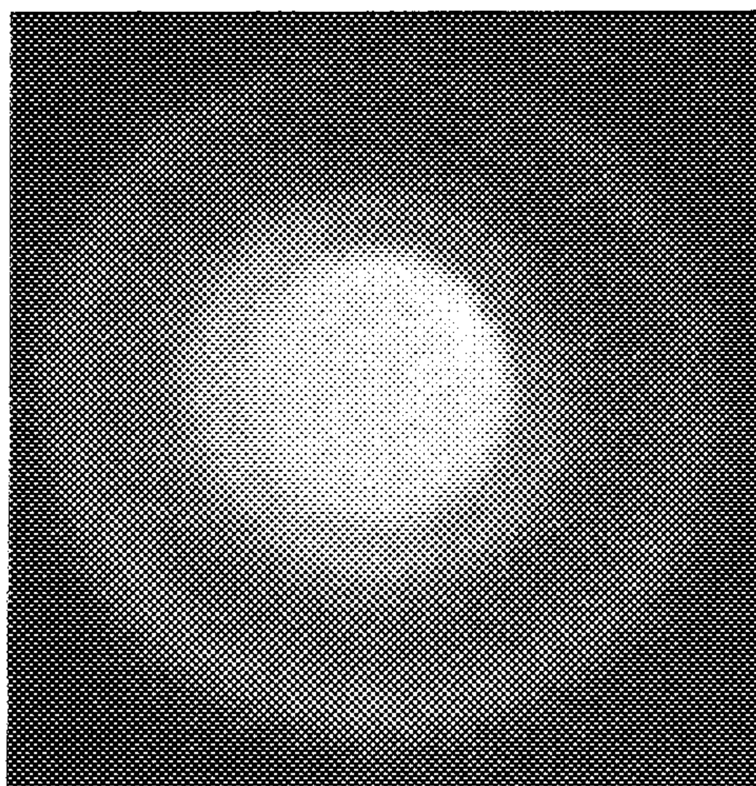


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3.— Cristaux de kaolinite.

Fig. 4. — Diagramme.

C'est par évaporation et condensation sous vide qu'un film de carbone d'environ 200 Å d'épaisseur est ensuite déposé sur le film de parlodion. Au moment de la mise sous vide il est conseillé d'ouvrir les vannes très lentement, et lorsque la pression est de l'ordre de 10^{-4} mm Hg on peut appliquer, entre les électrodes de carbone, durant de courts instants (de 1 à 2 s) une tension de 8 à 10 V. Pendant l'évaporation, un ressort maintient les charbons en contact (*fig.* 1).

La condensation terminée il suffit de prendre les grilles une à une, au fur et à mesure des besoins.

Cette méthode est très rapide; son rendement est élevé car la plupart des grilles présentent des membranes utilisables. La mise en œuvre de cette technique est particulièrement simple.

Les films obtenus sont très propres. Ils sont résistants pendant leur manipulation et également sous le faisceau d'électrons (*fig.* 2 et 3), même aux grossissements élevés. Ils ne présentent pas de structure (*fig.* 4).

Enfin, sous les épaisseurs que nous avons précisées ils sont très transparents aux électrons. Nous avons montré [2] que pour des membranes de parlodion de 200 Å d'épaisseur le pourcentage des électrons transmis

approche de 90 % et pour celle de carbone de 200 Å il est à peine inférieur à 80 %.

Cette méthode se prête au dépôt des objets, soit du côté du parlodion, soit du côté du carbone.

Par leurs qualités nous pensons que ces membranes composites sont appelées à rendre de grands services dans les laboratoires de Microscopie électronique.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) D. E. BRADLEY, *Nature*, 171, nº 4363.

(2) R. DARGENT, *Métaux*, mai 1957.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Pouvoir réflecteur du silicium et du germanium massifs entre* 1000 *et* 3 000 Å. Note de Mme **Sonja Robin-Kandare** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On mesure de 1000 à 3 000 Å le pouvoir réflecteur d'échantillons de silicium et de germanium massifs monocristallins. On étudie l'influence de la structure de la surface sur le pouvoir réflecteur. Le pouvoir réflecteur du silicium monocristallin est parmi les plus élevés dans l'ultraviolet lointain.

Des études sur le pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet et l'ultraviolet lointain (3 000 à 1000 Å) des couches minces évaporées, cristallisées et amorphes, de silicium et de germanium ont été exposées dans deux travaux récents ([1]). Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats avec des mesures effectuées sur des échantillons massifs des mêmes corps.

Pour le silicium il n'existe que quelques mesures déjà anciennes de pouvoir réflecteur sur les échantillons massifs. Hulburt ([2]) a mesuré le pouvoir réflecteur entre 1850 et 3 800 Å du silicium à différents degrés de polissage. Gardner ([3]) a le premier observé qualitativement dans l'ultraviolet lointain la supériorité du pouvoir réflecteur du platine et du silicium sur celui du spéculum. Johnson ([4]) a mesuré le pouvoir réflecteur du silicium massif poli dans le domaine spectral entre 1300 et 2 000 Å.

L'accord entre les deux mesures quantitatives précédentes est très peu satisfaisant. Cela provient probablement du fait que les mesures étaient effectuées sur des échantillons plus ou moins polycristallins et dont l'état de surface était très différent.

Pour le germanium il n'existe pas, à notre connaissance, de travail antérieur sur le pouvoir réflecteur des échantillons massifs en dessous de 4 000 Å.

Nous nous sommes proposés de compléter nos résultats sur les couches minces en effectuant également des mesures sur des échantillons massifs monocristallins.

Le silicium, à partir duquel a été tiré le monocristal (au Laboratoire de Magnétisme du C. N. R. S.) avait une résistivité $\rho = 211\ \Omega.\text{cm}$ et était intrinsèque (type *p-n*); la seule impureté signalée était le bore à la concentration de 4.10^{-6}. L'échantillon était taillé dans le monocristal parallèlement à l'axe [111] (axe du tirage). La surface de l'échantillon était polie optiquement. L'examen par diffraction électronique en réflexion (effectué au Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S. par Mme Tertian) révèle que, par suite du polissage, la partie superficielle est tout à fait amorphe (*fig.* 1 A). Comme dans nos conditions d'observation la profondeur de pénétration des électrons dans le cristal est d'environ 50 Å, l'épaisseur de la couche amorphe doit être supérieure à cette valeur. D'autre part, dans le domaine des grandes longueurs d'onde l'examen optique révélant les mêmes discontinuités de pouvoir réflecteur, un peu atténuées, que nous

avons déjà signalées comme caractéristiques de l'état cristallisé, nous pouvons admettre qu'une partie de la lumière incidente, après avoir traversé la couche amorphe, se réfléchit dans les couches cristallisées, ce qui permet de penser que l'épaisseur de cette couche amorphe ne dépasse pas beaucoup 50 Å.

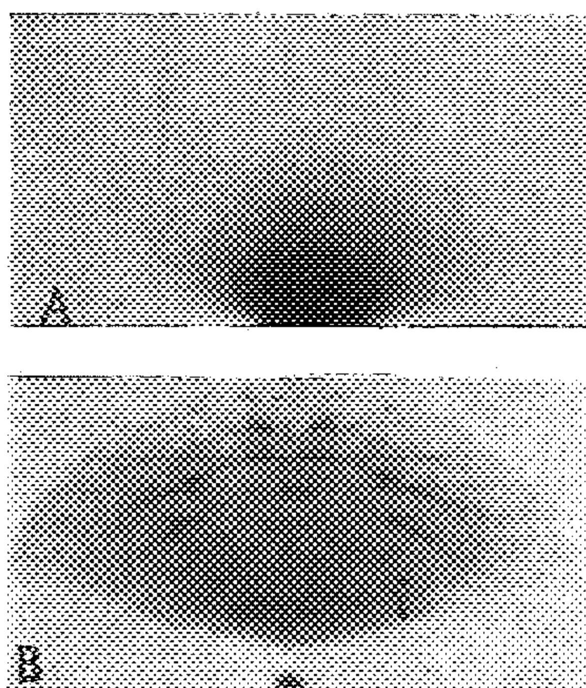


Fig. 1.

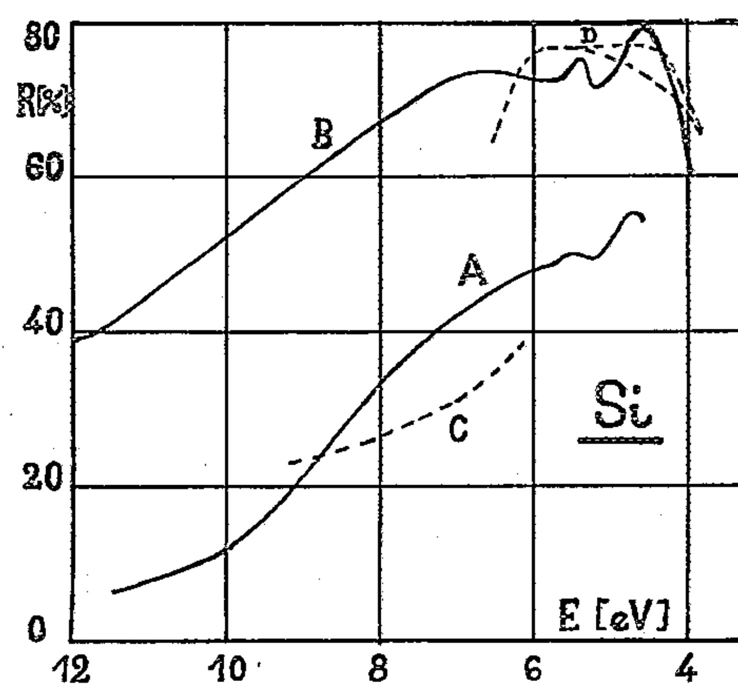


Fig. 2.

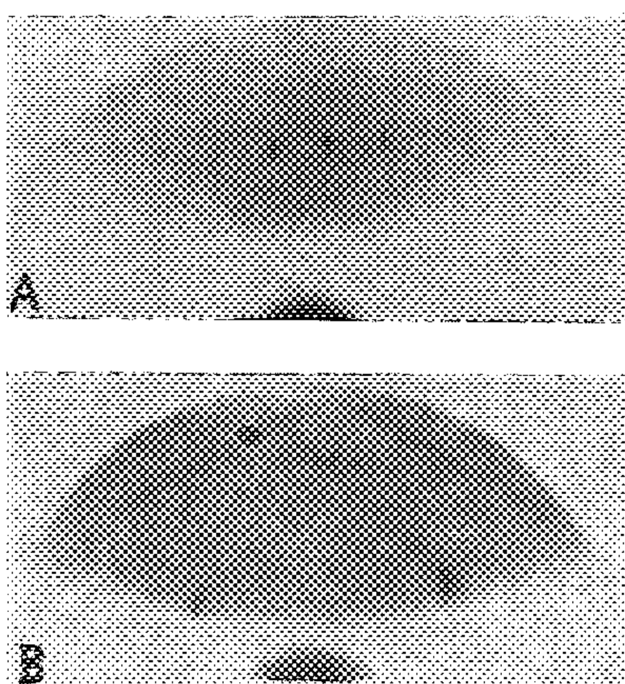


Fig. 3.

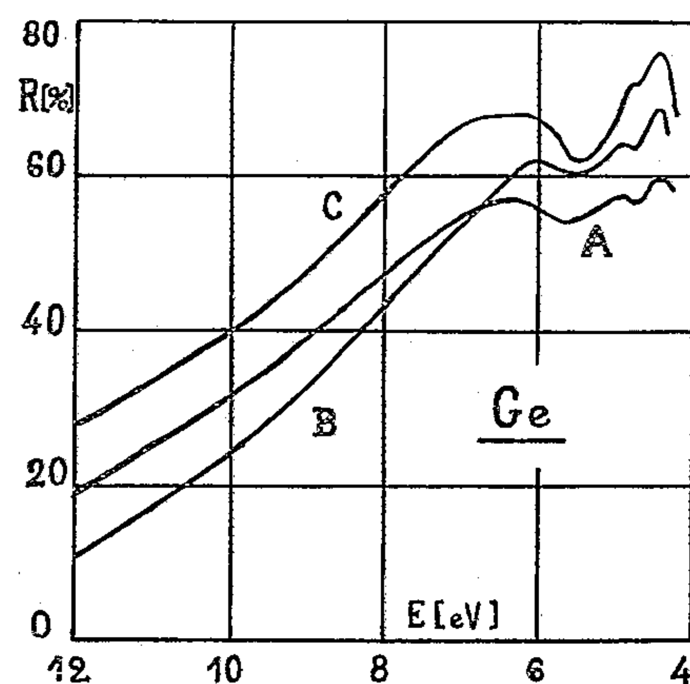


Fig. 4.

Un décapage chimique de la surface de l'échantillon, suivi d'un polissage léger (Al_2O_3 24 h sur feutre) mais prolongé donne finalement une surface qui, du point de vue planéité, est beaucoup moins parfaite que lorsqu'elle était « polie optiquement » mais la diffraction électronique en réflexion montre que la surface détériorée par le polissage est presque complètement disparue et l'on obtient nettement le diagramme d'un bon monocristal (*fig.* 1 B).

La différence de pouvoir réflecteur due à la différence d'état de surface est très importante. La figure 2 représente le pouvoir réflecteur du silicium

massif [A, surface amorphe; B, surface cristallisée; C, résultats de Johnson (4); D, mesures de Hulburt (2)].

Le monocristal de germanium (type p) utilisé dans l'étude du pouvoir réflecteur était tiré suivant l'axe [111] et sa résistivité spécifique ρ était de 50 à 60 Ω.cm. Les échantillons étaient coupés parallèlement à l'axe [111]. L'examen par diffraction électronique en réflexion montre que, dans le cas du germanium, qui est relativement mou, on ne peut pas éviter une faible épaisseur de surface amorphe, aussi léger que soit le polissage. Si l'on en juge d'après la pénétration des électrons au cours de l'examen (environ 30 Å) l'épaisseur de la couche amorphe ne peut guère dépasser 10 à 15 Å.

Nous avons tenté d'améliorer la structure de la surface par un traitement thermique de l'échantillon pendant 2 h à 520° C et nous avons constaté effectivement une augmentation très nette du pouvoir réflecteur. Le diagramme par diffraction électronique révèle une surface bien cristallisée. La figure 3 représente le diagramme obtenu avant (en A) et après (en B) le traitement thermique. Sur la figure 4 nous avons porté le pouvoir réflecteur de germanium massif en fonction de l'énergie. La courbe A correspond à un échantillon « poli optiquement »; la courbe B à un échantillon décapé et très légèrement poli sur feutre avec l'alumine, la courbe C correspond au même échantillon que B mais après traitement thermique de celui-ci.

Le silicium et le germanium monocristallins présentent ainsi dans l'ultraviolet lointain des pouvoirs réflecteurs très élevés. Les résultats que nous avons obtenus sont particulièrement intéressants dans le cas du silicium et il semble que ce corps possède, au-dessous de 1500 Å, le pouvoir réflecteur le plus élevé qui ait été signalé jusqu'à maintenant pour un corps simple [aux plus grandes longueurs d'onde celui de l'aluminium est supérieur (5)].

(1) S. Robin-Kandare, H. Damany et L. Tertian, *J. Phys. Rad.*, 1959 (deux Lettres à paraître).
(2) E. O. Hulburt, *Astrophys. J.*, 42, 1915, p. 205.
(3) J. C. Gardner, *Astrophys. J.*, 45, 1917, p. 30.
(4) B. K. Johnson, *Proc. Phys. Soc.*, 53, 1941, p. 258.
(5) G. Hass, W. R. Hunter et R. Tousey, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 1070.

SPECTROGRAPHIE. — *Structure de la bande d'absorption du carbonyle à 290 mμ (ultraviolet proche).* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Jean Cantacuzène**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans de nombreux aldéhydes aliphatiques et dans quelques cétones, étudiés en solution cyclohexanique, la bande présente une structure fine (maximums secondaires et épaulements). Son importance varie en fonction des substituants. Les solvants fortement polaires la font disparaître.

Les aldéhydes et les cétones possèdent une bande faible voisine de 290 mμ. Elle a été abondamment étudiée. Un petit nombre d'auteurs ont observé en solution une structure fine de cette bande qui se résout en quelques satellites [formaldéhyde ([1]), cyclopentanone ([2]), paraquinone ([3])]. Les basses températures favorisent l'apparition de cette structure ([4]). Nous avons généralisé ces observations en constatant qu'on retrouve habituellement en solution cyclohexanique plusieurs maximums distincts émergeant de la large bande d'absorption pour les aldéhydes aliphatiques normaux. Une ramification en α atténue fortement les bandes satellites. Parmi les cétones, le cyclohexanone montre de faibles épaulements dans sa bande; mais la cyclopentanone présente cinq maximums très nets. Une substitution halogénée en α de la fonction aldéhyde maintient la structure mais provoque une dissymétrie. Deux ou trois atomes de chlore en α font disparaître les satellites. La présence simultanée en α d'une ramification et d'un halogène, ou même d'une autre fonction, provoque le maintien des satellites, comme s'il s'opérait une compensation des effets. Cela est vrai très nettement pour le méthyl-2 époxy-2.3 pentanal, le méthyl-2 pentène-2-al, le chloro-2 propanal, le chloro-2 heptanal, et plus faiblement pour le bromo-2 heptanal (*fig.* 1).

Si la généralité d'une pareille structure avait échappé jusqu'ici, c'est dû à l'emploi fréquent de solvants moins inertes que les hydrocarbures saturés, mais aussi à une dispersion insuffisante de spectrographes. Il en est ainsi pour les aldéhydes halogénés ([5]).

Les solvants excédentaires en électrons provoquent une double modification : atténuation de la structure fine et déplacement hypsochrome de la bande (*fig.* 2). Cet effet est classique dans la série benzénique par exemple [([6]), ([7]), ([10])].

Quand on essaie d'évaluer le décalage entre les satellites, et qu'on exprime la différence en fréquences, on obtient des valeurs de $\Delta\nu$ assez voisines de 900 cm^{-1}. On ne peut affirmer la constance de cette valeur pour les différents satellites d'un même aldéhyde. Deux ou trois maximums sont seulement observables, et la position des épaulements est définie de façon peu précise. Il semble, par contre, probable que $\Delta\nu$ varie en fonction de la

structure, depuis 800 à 900 cm^{-1} pour les aldéhydes saturés jusqu'à 1200 cm^{-1} pour la cyclopentanone.

L'ordre de grandeur des $\Delta\nu$ est celui des fréquences de vibration moléculaire. L'uniformité approchée de sa valeur et le fait qu'elle est éloignée de la fréquence du carbonyle (1700 cm^{-1}) suggère l'hypothèse qu'il s'agit d'une vibration de la forme excitée, pour laquelle on a signalé des valeurs voisines de 1200 cm^{-1} [8].

Il faut attirer l'attention sur l'évolution de la bande en fonction de la structure de l'aldéhyde. Le premier halogène provoque un déplacement bathochrome de 7,5 mμ, le second possède un effet moindre (4 mμ par rapport au précédent), mais le 3e annule le résultat de ces deux déplacements. On observe la même gradation pour des polysubstitutions en α par des alcoyles [*voir* tableau et [9]]. Dans les dérivés α disubstitués mixtes R—CHX—CHO, l'effet bathochrome est au contraire exalté. La sensibilité de ces bandes aux solvants est en relation avec ces effets de structure. C'est aux plus forts déplacements bathochromes par substitution que correspond le plus grand effet hypsochrome des solvants autres que les hydrocarbures saturés. Les substitutions poussées, comme dans le chloral, semblent consolider l'état du carbonyle et le protéger contre l'influence des solvants.

Le tableau et les figures 1 et 2 expriment l'essentiel de nos observations.

Absorption des composés carbonylés dans le cyclohexane.

	Données numériques			Allure du spectre		
Composé.	maximum principal λ_{max}.	ε.	$\Delta\nu$.	forme.	nombre de maximums.	nombre d'épaulements.
CH_3CHO	290,0	17	860 à 920	sym.	3	4 ou plus
CH_2ClCHO	297,5	35	860 à 1120	dissym.	4	3
$CHCl_2CHO$	301,5	39	–	sym.	1 aplati	3
CCl_3CHO	290,0	38	–	sym.	1	0
$C_5H_{11}CH_2CHO$	293,5	–	$\sim$ 800	peu dissym.	3	4
$C_5H_{11}CHClCHO$	297,0 et 306,5	–	970 à 1050	dissym.	2	3
$C_5H_{11}CHBrCHO$	307,5	–	–	dissym.	1	4
$C_3H_7-CH(CH_3)CHO$	295,0	–	–	peu dissym.	1	4 peu net
$C_3H_7-CCl(CH_3)CHO$	299,0	–	–	sym.	1 aplati	1 peu net
$C_2H_5-CHCl-CCl(CH_3)CHO$	297,0	–	–	sym.	1	0
$C_2H_5-CH-C(CH_3)-CHO$ (pont O entre CH et C)	302,0 et 309,0	–	750	dissym.	2	2
$C_2H_5-CH{=}C(CH_3)-CHO$	321,0	–	940	dissym.	2	3
Cyclopentanone	300,0	–	1180 à 1240	très dissym.	5	2
Cyclohexanone	291,5	–	–	peu dissym.	1	6
α-méthylcyclohexanone	288,5	–	–	peu dissym.	1	6
α-gemdiméthylcyclohexanone	293,5	–	–	sym.	1	2

Au total, les substituants en α, que ce soient des halogènes ou des alcoyles, exercent un effet primaire, généralement bathochrome. Mais l'accumulation des substituants de même type dans CCl_3CHO ou dans $C(CH_3)_3CHO$ (9)

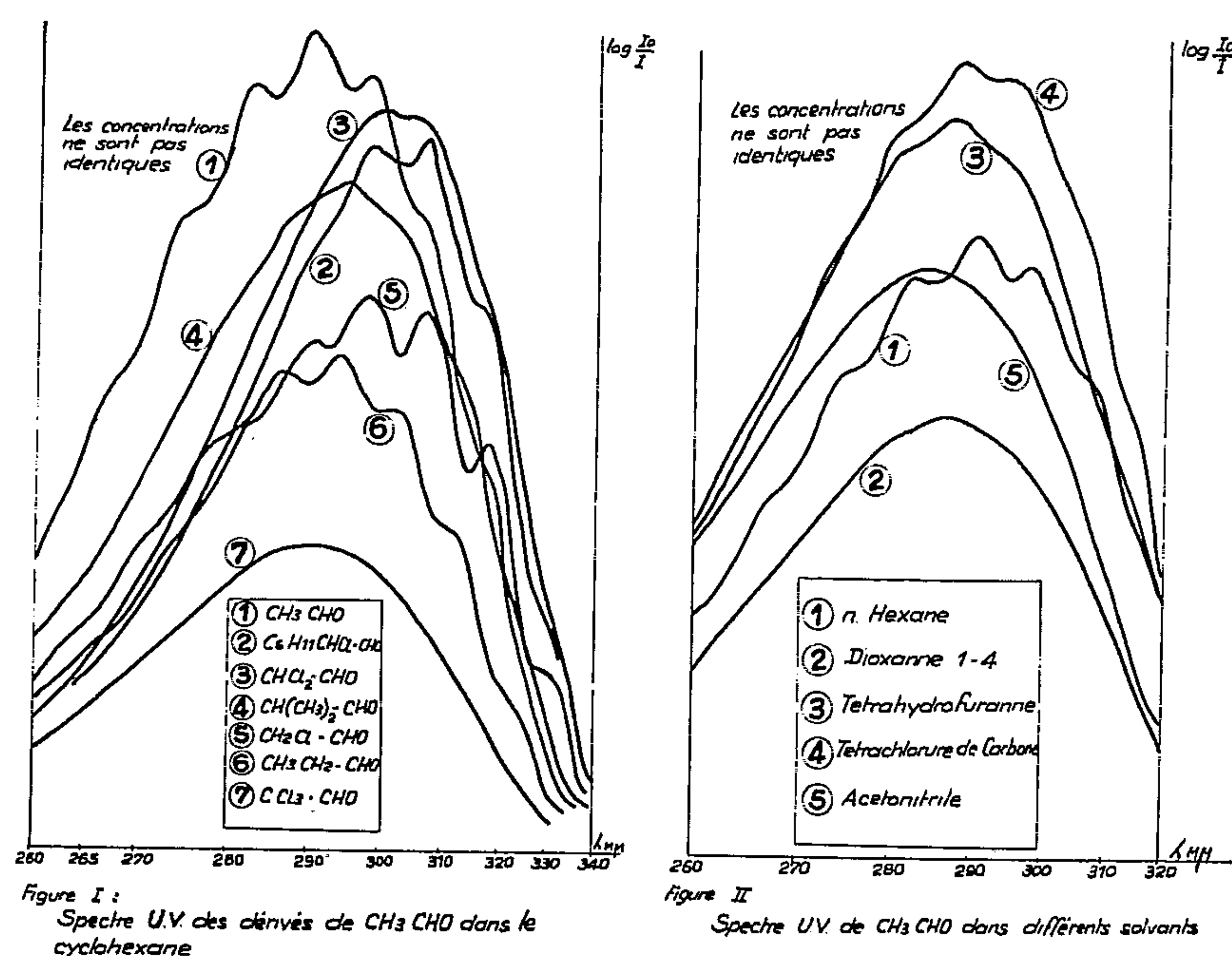


Figure I : Spectre U.V. des dérivés de CH3 CHO dans le cyclohexane

Figure II Spectre U.V. de CH3 CHO dans différents solvants

ou la proximité d'un seul substituant parallèle au groupe absorbant C=O (α-méthylcyclohexanone) provoque un effet perturbateur hypsochrome, comme celui des solvants polaires. Il existe ainsi une même influence de l'environnement, qu'il soit intramoléculaire ou intermoléculaire.

Des mesures complémentaires seront nécessaires pour préciser l'antagonisme de ces deux effets.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) REICHE et MEISTER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 68, 1935, p. 1465.
(2) KUMLER et HUITRIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3369.
(3) POQUET, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1958.
(4) ARNOLD et KISTIAKOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1713.
(5) FEDERLIN, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 44.
(6) GILLAM et STERN, *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*, Arnold L. T. D., 2e éd., Londres, 1957.
(7) B. et A. PULLMANN, *Théories électroniques de la chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1952, chap. VIII.
(8) SIDMAN, *Chem. Rev.*, 4, 1958, p. 689.
(9) CONRAD-BILLROTH, *Zeits. phys. chem.*, B 23, 1933, p. 318.
(10) JULG, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 453; 54, 1957, p. 493.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la fluorescence des acides aminés en solutions aqueuses.* Note (*) de Mme **Paule Longin**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'étude de la fluorescence des aminoacides a été généralement entreprise en vue de son application à l'analyse qualitative et les résultats se bornent à des indications de couleur (1), (2), alors que nous avons trouvé une fluorescence située en majeure partie dans l'ultraviolet. Nous avons étudié la composition spectrale de la fluorescence des solutions aqueuses des aminoacides aromatiques (phénylalanine, tryptophane, tyrosine, dihydroxyphénylalanine) et de quelques aminoacides aliphatiques simples (glycocolle, alanine, valine, norvaline, leucine, norleucine, sérine, cystéine) (3).

Nous avons préalablement déterminé le spectre d'absorption de nos solutions et nous avons vérifié que l'absorption des aminoacides aliphatiques devient appréciable à partir de 250 mμ et croît constamment jusqu'à la limite de transparence de notre spectrophotomètre (200 mμ). Dans le cas des aminoacides aromatiques on observe de plus l'absorption propre du noyau aromatique (deux maximums intenses vers 290 et 210 mμ).

Nous avons adopté pour radiations excitatrices celles de l'arc au mercure (lampe SP 500 dont le spectre présente un fond continu intense), en nous limitant à l'intervalle 240-290 mμ.

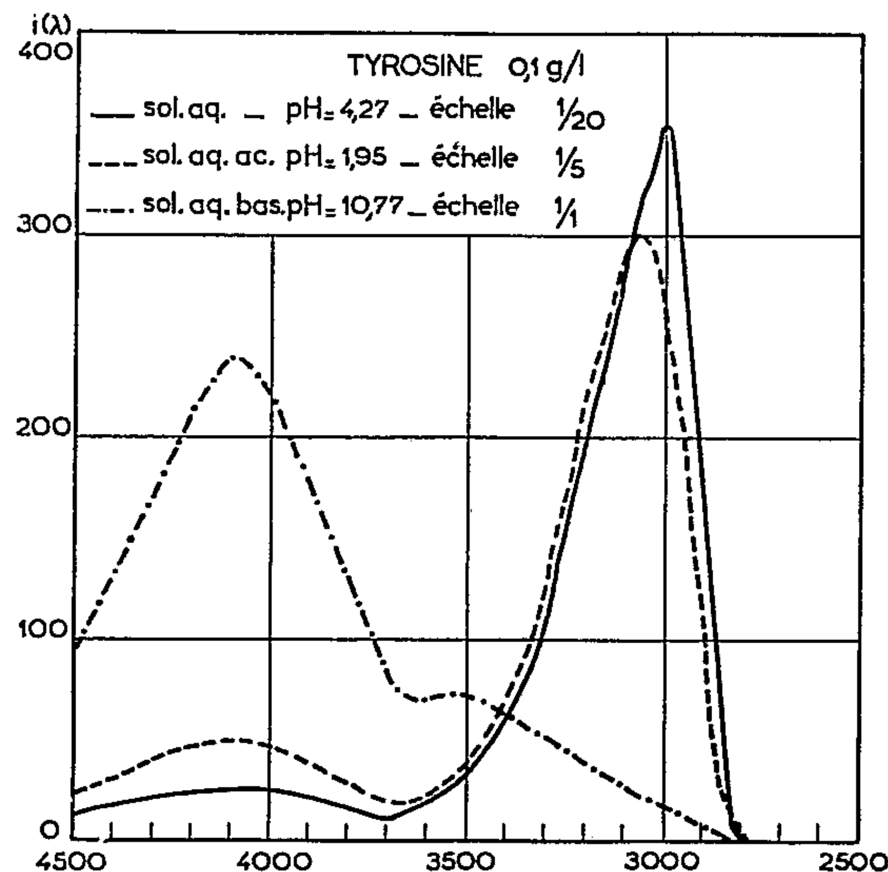
L'emploi d'un monochromateur à optique de quartz (type Desvignes, petit modèle) et d'un spectrographe Hilger Médium nous a permis d'obtenir de manière satisfaisante les spectres des fluorescences relativement intenses des aminoacides aromatiques. Mais pour les aminoacides aliphatiques, à cause de la faible intensité de leur fluorescence, il a fallu, d'une part augmenter la pureté de la lumière excitatrice (par l'adjonction d'un filtre à chlore gazeux, sous pression normale), d'autre part tenir compte systématiquement de l'influence de l'effet Raman et de la luminescence du solvant.

L'obtention de la courbe spectrale *énergétique* est déjà intéressante dans le cas des aminoacides aromatiques car elle permet d'éliminer les déformations introduites par l'ensemble spectrographe — plaque photographique — microphotomètre enregistreur. Elle devient indispensable dans le cas des aminoacides aliphatiques où la luminescence du solvant, qui est du même ordre de grandeur que la fluorescence du soluté, intéresse la même région spectrale.

Aminoacides aromatiques. — Dans le tableau ci-après nous avons reporté dans la première colonne les maximums de la fluorescence (entre parenthèses on trouvera les limites des bandes), et dans la deuxième colonne les résultats de F. W. J. Teale et G. Weber (4).

La concordance des valeurs numériques est excellente, surtout si l'on

tient compte du fait que les techniques utilisées sont totalement différentes. Mais Teale et Weber ne mentionnent pas la seconde bande de la tyrosine que nous avons décelée sans difficulté, même dans les solutions neutres, et qui prend plus d'importance dans les solutions acides et surtout basiques (*figure*).



Nous avons retrouvé cette seconde bande dans le spectre de fluorescence de solutions aqueuses de phénol.

Phénylalanine	282 mμ	(255-330)	280 mμ	(265-350)
Tryptophane	348	(290-440)	350	(300-450)
Tyrosine	303	(270-370)	300	(280-370)
			410	(370-500)
Dihydroxyphénylalanine		–	314	(290-420)

Aminoacides aliphatiques. — Tandis que les spectres de fluorescence des aminoacides aromatiques étaient obtenus avec des poses de quelques minutes, des poses beaucoup plus longues (1 h environ), étaient nécessaires pour les aminoacides aliphatiques.

A partir des spectres de fluorescence de la solution et du solvant, photographiés dans les mêmes conditions, nous avons déterminé, grâce à l'étalonnage énergétique de l'ensemble spectrographe-plaque-microphotomètre, les courbes représentant l'intensité spectrale énergétique de la contribution de l'aminoacide à la fluorescence de la solution. Ces courbes semblent *a priori* très différentes les unes des autres. Pourtant un examen détaillé permet d'y distinguer, entre 300 et 600 mμ;

1° un maximum, souvent le plus intense, entre 335 et 340 mμ;

2° un épaulement situé entre 360 et 390 mμ, dans certains cas il est suffisamment important pour constituer un nouveau maximum;

3° une très large bande, d'importance variable, qui s'étend de 400 à 600 mμ.

Tous les spectres des aminoacides aliphatiques semblent formés par la juxtaposition de ces trois bandes dont l'intensité relative varie beaucoup d'un composé à l'autre. Cependant les spectres de la valine et du chlorhydrate de cystéine sont légèrement différents : notamment la fluorescence s'étend plus loin vers les grandes longueurs d'onde.

On peut rapprocher les spectres de fluorescence des amino-acides aromatiques de ceux des composés aromatiques correspondants (benzène, indol, phénol, orthodiphénol). En ce qui concerne les aminoacides aliphatiques, en l'absence de doubles liaisons conjuguées, on peut faire de nombreuses hypothèses sur l'origine de la fluorescence; on peut l'attribuer à l'un des groupements COOH ou NH_2, ou à leur présence simultanée. La comparaison des spectres de fluorescence de solutions d'acides et d'amines primaires aliphatiques, et d'un mélange de solutions d'acide et d'amine montre que la présence des deux groupements fonctionnels est nécessaire si l'on veut obtenir une fluorescence de composition spectrale et d'intensité comparable à celle des aminoacides aliphatiques.

La fluorescence des aminoacides ne semble pas être influencée par le pH de la solution, sauf dans le cas de la tyrosine (déjà signalé) et de la dihydroxyphénylalanine (détruite par addition de soude).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) CH. DHÉRÉ, *La fluorescence en biochimie*, Les Presses Universitaires de France, 1937.
(2) J. DE MENT, *Fluorochemestry-Chemical publishing*, inc., Brooklyn, New-York, 1945.
(3) PAULE LONGIN, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1958.
(4) F. W. J. TEALE et G. WEBER, *Bioch. J.*, 65, no 3, 1957, p. 476.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des effets de dispersion sur le déplacement de la fréquence de vibration d'une molécule* X-H *en solution. Considérations générales.* Note (*) de MM. **Frédéric Schuller** et **Louis Galatry**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'influence de l'énergie d'interaction de dispersion sur le déplacement des fréquences infrarouges en solution est calculée en développant cette énergie jusqu'au second ordre par rapport à la variation de la distance internucléaire dans la molécule X-H.

Suivant le mode de calcul classique de Kirkwood, Bauer et Magat [1] une énergie d'interaction

$$E(\tau) = E^0 + xE^I + x^2 E^{II}$$

entre une molécule de soluté et les molécules du solvant conduit à un déplacement relatif de la fréquence de vibration donné, pour la configuration τ, par

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{8\pi^2\nu^2 m}(2E^{II} + \gamma E^I) \tag{1}$$

(x, variation de la distance internucléaire; ν et m, fréquence de vibration non perturbée et masse réduite de X-H; γ, rapport d'anharmonicité).

Lorsqu'on considère pour E l'énergie d'interaction entre le dipôle permanent de X-H et la polarisation induite par celui-ci dans le milieu supposé continu le second membre de (1) devient proportionnel à $1/a^3(\varepsilon - 1/2\varepsilon + 1)$ (relation KBM) où a est le rayon d'une sphère creusée dans le solvant et centrée sur la molécule active.

Benson, Wiederkehr et Drickamer [2] ont, par ailleurs, discuté globalement l'influence possible d'autres types d'interaction entre le soluté et le solvant, en particulier celle de l'énergie de dispersion. Nous nous proposons ici d'examiner cet effet avec plus de détails et d'en obtenir une estimation quantitative, dans le cas de X-H dissous. La grandeur à comparer aux données expérimentales est la moyenne $\overline{\Delta\nu/\nu}$ de $\Delta\nu/\nu$, prise sur toutes les configurations τ des perturbateurs. En raison de l'additivité des forces de London, ceci revient à écrire (1) pour un couple et à multiplier par le nombre de perturbateurs N la moyenne prise sur les positions relatives de ce couple.

L'énergie de dispersion pour un couple de molécules distantes de R s'obtient dans notre cas au moyen du calcul de variation usuel [3] :

$$E = -\frac{12M}{\hbar^2}\frac{e^4}{R^6}\sum_{ij}\frac{\frac{1}{36}[\langle x_{1i}^2\rangle + \langle y_{1i}^2\rangle + 4\langle z_{1i}^2\rangle]^2\langle z_{2j}^2\rangle^2}{\frac{1}{6}[\langle x_{1i}^2\rangle + \langle y_{1i}^2\rangle + 4\langle z_{1i}^2\rangle] + \langle z_{2j}^2\rangle}. \tag{2}$$

Nous restreindrons la sommation sur i aux deux électrons de valence

de la liaison X-H ($i = 1$ ou 2) et la sommation sur j aux électrons de la couche périphérique du perturbateur.

x, y et z sont les coordonnées des électrons. L'axe z coïncide avec la droite qui joint l'atome X (origine des coordonnées 1) au centre de la molécule de solvant (origine des coordonnées 2). M et e sont la masse et la charge de l'électron; les crochets représentent des éléments de matrice pris avec les fonctions d'onde électroniques des molécules isolées.

Soit Θ l'angle repérant l'axe internucléaire X-H (axe ζ) et l'axe z, et ξ, η, ζ, les coordonnées électroniques dans les axes fixés à X-H. On a la relation :

$$(3) \qquad \langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle (2 + 3 \sin^2\Theta) + \langle \zeta^2 \rangle (1 + 3 \cos^2\Theta)$$

qu'on développe par rapport à x.

On pose

$$(4) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \left\langle \begin{matrix} \xi^2 \\ \eta^2 \end{matrix} \right\rangle = \left\{ \begin{matrix} \alpha' \\ \alpha'' \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \beta' \\ \beta'' \end{matrix} \right\} x + \left\{ \begin{matrix} \gamma' \\ \gamma'' \end{matrix} \right\} x^2 \quad [4]. \\ \langle z_{2j}^2 \rangle = \varkappa \qquad \text{(supposé indépendant de } j\text{)}. \end{array} \right.$$

L'introduction des relations (3) et (4) dans (2) donne alors le développement de E, par rapport à x :

$$E^{\text{I}} = -\frac{12\,M}{\hbar^2} \frac{e^4}{R^6} \varkappa^2 \frac{\beta'' - \beta'}{2} \frac{(A + u^2)(B + u^2)(E + u^2)}{(D^2 + u^2)^2},$$

$$E^{\text{II}} = -\frac{12\,M}{\hbar^2} \frac{e^4}{R^6} \varkappa^3 \left\{ 2\varkappa \frac{(\beta'' - \beta')^2}{(\alpha'' - \alpha')^3} \frac{(B + u^2)^2}{(D^2 + u^2)^3} + 2 \frac{\gamma'' - \gamma'}{\alpha'' - \alpha'} \frac{(A + u^2)(C + u^2)}{(D^2 + u^2)^2} \right\},$$

où $u = \cos\Theta$, $A = 5\,[(\alpha' + \alpha'')/3(\alpha'' - \alpha')]$, relations analogues pour B et C,

$$E = A + 4P, \qquad D^2 = A + 2P, \qquad P = \frac{\varkappa}{\alpha'' - \alpha'}.$$

On exprimera maintenant la quantité $\varkappa$ au moyen de la polarisabilité α et du nombre d'électrons périphériques $\mathfrak{N}$ de la molécule de solvant [3] assimilée à une structure électronique à couches sphériques :

$$(5) \qquad \varkappa = a_0^2 \sigma^{\frac{1}{2}} = a_0^2 \left(\frac{\alpha}{4 a_0^3 \mathfrak{N}} \right)^{\frac{1}{2}},$$

a_0 est le rayon de Bohr.

Les moyennes de E^{I} et E^{II} seront prises en supposant une distribution uniforme des molécules de solvant et une distance R_0 d'approche minimum entre les deux molécules.

En introduisant alors les quantités suivantes (écrites en unités atomiques) :

$$g = \sigma \frac{(\beta'' - \beta')^2}{(\alpha'' - \alpha')^4} (B^2 I''_0 + 2 B I''_2 + I''_4) + \sigma^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma'' - \gamma'}{\alpha'' - \alpha'} (A C I'_0 + (A + C) I'_2 + I'_4),$$

$$f = a_0 \frac{\beta'' - \beta'}{2} [A B E I'_0 + (A B + (A + B) E) I'_2 + (A + B + E) I'_4 + I'_6],$$

$$\left[I'_n = \int_{-1}^{+1} \frac{u^n}{(D^2 + u^2)^2} du, \; I''_n = \int_{-1}^{+1} \frac{u^n}{(D^2 + u^2)^3} du \right];$$

on obtient

$$\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu} = -\frac{e^2}{2\pi\nu^2 m}\frac{n\alpha}{R_0^3}(4g+\gamma f), \tag{6}$$

$n = N/V$ est la densité numérique du solvant, α la polarisabilité de ses molécules. Dans une prochaine publication, on considérera le calcul effectif de α', α'', β', etc., pour HCl et l'on comparera aux valeurs expérimentales le $\overline{\Delta\nu/\nu}$ calculé par (6) au moyen de ces constantes.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) E. BAUER et M. MAGAT, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319.

(2) A. M. BENSON et H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1164; R. R. WIEDERKEHR et H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 311.

(3) H. MARGENAU, *Rev. Mod. Phys.*, 11, 1939, p. 1.

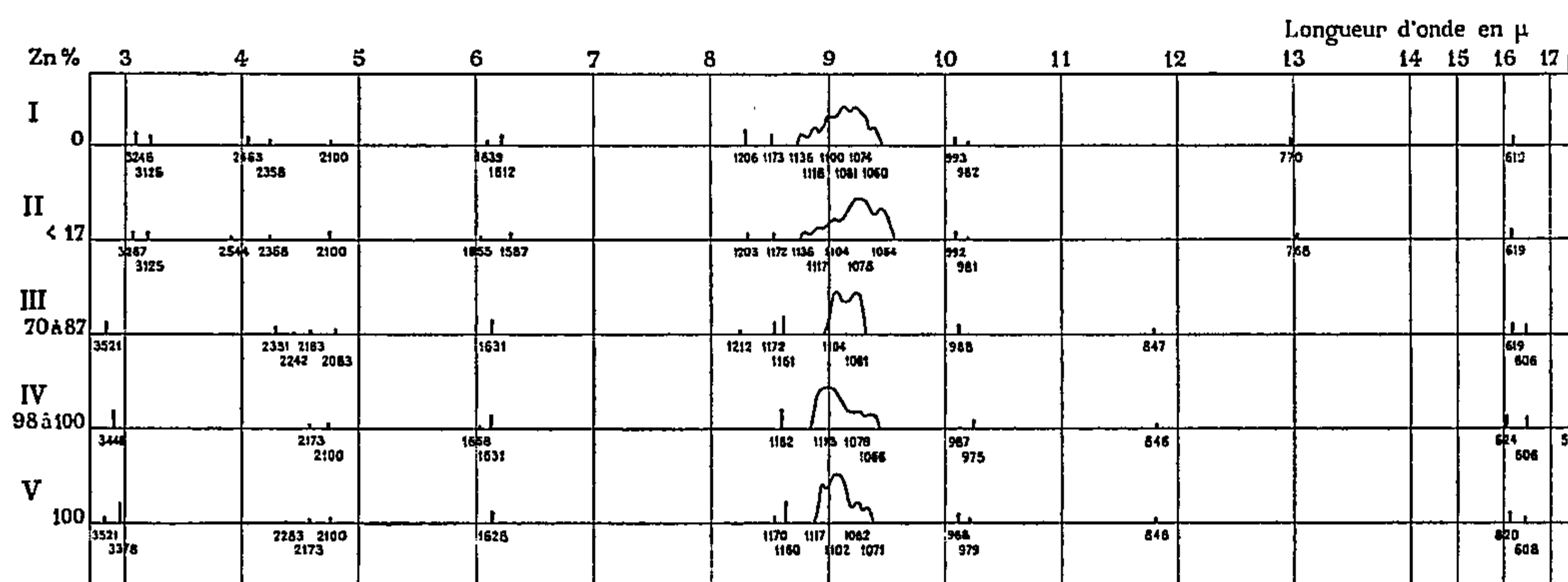
(4) Ne pas confondre α' et α'' avec la polarisabilité α qui interviendra par la suite.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouges de cristaux mixtes : sulfate de cuivre et sulfate de zinc, et leur interprétation.* Note de MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les sulfates de cuivre et de zinc forment des cristaux mixtes. L'addition au sulfate de cuivre, de quantités croissantes de sulfate de zinc, jusqu'à ce que ce dernier reste seul, amène, dans le spectre infrarouge, d'importantes modifications qu'on peut interpréter.

Il est bien connu que le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc donnent des mixtes, constituant un des rares exemples de trimorphisme. Rappelons que le sulfate de cuivre, cristallise artificiellement avec 5 mol d'eau dans le système triclinique, et le sulfate de zinc, avec 7 mol d'eau, dans le système orthorhombique. Les spectres d'absorption infrarouges ont été enregistrés



à l'état de poudre sèche ou de poudre humectée avec du nujol, avec trois spectrographes Perkin-Elmer à double faisceau, portant respectivement des prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium, ce qui a permis d'étudier, dans des conditions correctes, la zone comprise entre 3 et 25 μ environ. Les résultats se trouvent résumés dans la figure 1.

Les spectres d'absorption des sulfates de cuivre (I) et de zinc (V) à l'état de pureté, diffèrent l'un de l'autre, ce qui ne présente rien de surprenant étant donné, d'une part le changement de système cristallin, et d'autre part, le nombre différent de molécules d'eau. De cette manière, *il a été possible de suivre la variation progressive des spectres d'absorption entre les deux termes extrêmes* (I) *et* (V), *en passant par des cristaux mixtes contenant moins de* 17 % *de zinc* (II), *de* 70 à 87 % de *zinc* (III), *au-dessus de* 98 % *de zinc* (IV). On remarquera que les caractéristiques spectrales du sulfate de cuivre (I) se montrent prédominantes avec le mixte (II), qu'elles ont presque disparu avec le mixte (III), ainsi d'ailleurs qu'on pouvait s'y

attendre. Inversement, le sulfate de zinc (V) se caractérise assez mal dans le spectre du mixte (II), et prédomine dans ceux des mixtes (III) et (IV).

Bien que notre travail ne vise pas à une interprétation complète du spectre, nous devons cependant indiquer quelques attributions des bandes à des modes de vibration. Tant que l'ion $SO_4^=$ conserve une structure tétraédrique, on prévoit deux triples vibrations dégénérées (ν_3 et ν_4, actives en absorption), une vibration simple ν_1 et une vibration double dégénérée ν_2 (inactives en absorption). Comme on le sait, l'existence de plusieurs composantes et l'apparition des vibrations, qui devraient rester inactives en absorption, s'interprète, soit par l'existence de plusieurs molécules à la maille et par le couplage des vibrations, soit par une déformation de l'ion $SO_4^=$. Pour rendre compte de ce que, dans le sulfate de cuivre, 4 mol d'eau s'en vont facilement, alors que la dernière ne part qu'à beaucoup plus haute température, nous avons proposé antérieurement d'écrire : (Cu, $4H_2O$) (SO_5H_2). On fait ainsi apparaître un ion nouveau $SO_5H_2^=$, dont le nombre des vibrations diffère évidemment de celui de $SO_4^=$. Sans vouloir postuler dans le cas présent, l'existence de $SO_5H_2^=$, il est vraisemblable d'admettre la présence de perturbations dans les vibrations de $SO_4^=$, produites par la proximité d'une molécule d'eau.

La vibration ν_4 reste simple avec (I) et (II); elle devient double avec (III), (IV) et (V), où il apparaît une composante de plus grande longueur d'onde, d'intensité variable. La région entre 1200 et 1050 cm^{-1} présente une certaine complexité. Elle se compose d'un massif de bandes provenant de la vibration ν_3, dont l'aspect se modifie en passant de (I) à (V) (*fig.* 1). En particulier, son centre de gravité se déplace vers de plus courtes longueurs d'onde, à mesure qu'augmente la proportion de zinc. Quant aux maximums entre 1150 et 1210 cm^{-1}, ils possèdent une autre origine et pourraient provenir au moins partiellement de l'harmonique $2\nu_4$. Les vibrations dans le voisinage de 1000 cm^{-1} s'attribuent à l'oscillation entièrement symétrique ν_1 de l'ion $SO_4^=$, devenue par couplage active dans l'absorption. L'existence de deux maximums indique que la seule déformation de l'ion ne suffit pas à interpréter les résultats.

L'eau contenue dans ces cristaux se traduit par les bandes bien connues, vers 3 et 6 μ, correspondant respectivement aux vibrations de valence et de déformation. Dans la première région, tant que le cuivre se montre prépondérant, on observe deux maximums, qui se réduisent à un seul sensiblement déplacé vers de plus courtes longueurs d'onde, lorsque le zinc prend plus d'influence. La présence du cuivre conduit donc à une eau « plus liée » qu'avec le zinc. Nous retrouvons ainsi le fait que nous avons signalé depuis longtemps, que la position et le nombre des maximums de l'eau varient avec le système cristallin comme avec la quantité des molécules d'eau présentes.

Quant au maximum bien marqué vers 770 cm^{-1} pour (I) et (II), qui saute vers 846 cm^{-1} pour (III), (IV) et (V), il correspond à une vibration

en relation avec les molécules d'eau contenues dans ces cristaux, car elle disparaît lorsqu'on étudie, comme nous l'avons fait, le sulfate de cuivre avec 5 mol de D_2O ou le sulfate anhydre. Il s'agit probablement d'une rotation gênée de la molécule d'eau. Dans l'eau pure, Giguère [1] donne les nombres suivants : 710 cm^{-1} à la température ordinaire, 809 cm^{-1} à —15°C, 850 cm^{-1} à —175° C. La bande observée dans les spectres des sulfates avec (I) et (II), correspond ainsi à la bande de l'eau à — 175° C environ. Autrement dit, la rotation de ces molécules d'eau, dans les sulfates, deviendrait moins libre en passant des produits riches en cuivre à ceux riches en zinc et déjà, avec les premiers, la rotation se présenterait comme plus gênée que dans le cas de l'eau pure à la température ordinaire.

Le maximum, qui apparaît seulement avec (IV) vers 571 cm^{-1}, semble bien correspondre ainsi à une autre vibration gênée de l'eau, ainsi que les maximums très larges de (I) et (II) vers 440 cm^{-1}.

La région entre 4 et 5 μ, possédant un nombre variable de bandes faibles, s'interprète par exemple au moyen de combinaisons des vibrations de l'ion sulfate (du type $\nu_1 + \nu_3$). Pour notre problème, il suffit de constater que, comme pour les fondamentaux, on peut suivre le passage graduel des composés (I) à (V), à travers les mixtes (II), (III), (IV).

(1) P. A. Giguère et V. B. Harvey, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 798-808.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption du trichlorure de phosphore dans l'infrarouge lointain.* Note de MM. **Vincenzo Lorenzelli** et **Karl Dieter Möller**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons mesuré, pour la première fois, le spectre d'absorption de PCl_3 à l'état de vapeur dans la région entre 20 et 45 μ. Les quatre vibrations fondamentales s'accordent avec un modèle pyramidal : leur attribution aux maximums observés se justifie par le contour des bandes et se montre en accord avec le spectre de diffusion.

1. Nous avons utilisé un spectrographe à réseau échelette (14 traits au millimètre) et à miroirs précédemment décrit [1]. Les radiations se trouvent modulées par un disque tournant, portant, au lieu des secteurs opaques, des lamelles en NaCl ou KBr : de cette manière, seules se trouvent modulées (et, par suite, amplifiées) les radiations d'assez grande longueur d'onde pour que NaCl et KBr deviennent opaques. En plus de cette modulation sélective, on élimine des radiations du proche infrarouge au moyen de filtres et de réflexions sur des surfaces rugueuses ou des miroirs argentés recouverts d'une couche de sulfure. Une caisse métallique étanche d'un volume d'environ 2 m^3 renferme l'ensemble du spectrographe. Cette enceinte doit être très soigneusement desséchée au moyen d'un courant continu d'air desséché sur une colonne d'alumine. Il était très important d'éliminer, autant que possible, la vapeur d'eau contenue dans le caisson en raison de la superposition de ses bandes propres d'absorption avec celles de PCl_3. Entre 20 et 45 μ, ce spectrographe nous a donné un pouvoir de résolution variant entre 0,5 et 2 cm^{-1}.

La cuve d'absorption, d'une longueur de 15 cm, fermée avec des fenêtres en polythène de 50 μ d'épaisseur environ, après dessèchement soigneux avec de l'air sec (pendant plusieurs heures), était remplie avec un courant d'air sec qui entraînait PCl_3 à l'état de vapeur contenu dans un ballon. Cette substance, d'un degré de pureté très élevé, provenait de la Société Carlo Erba de Milan.

2. Le spectre d'absorption infrarouge de PCl_3 a été déterminé assez récemment par P. W. Davis et R. A. Oetjen [2]. Auparavant, seule la bande vers 189 cm^{-1} avait été examinée au moyen de la méthode des rayons restants par J. K. O'Loane [3]. Le spectre de diffusion a fait l'objet de différents travaux [4]. De l'ensemble de ces résultats, on conclut que la molécule possède une structure pyramidale régulière et correspond à la symétrie C_{3v}. Les vibrations fondamentales (4 en tout) se répartissent, comme l'on pouvait s'y attendre, en deux raies Raman polarisées et deux dépolarisées. Suivant la nomenclature donnée par Herzberg, les deux premières répondent à ν_1 et ν_2 et les autres à ν_3 et ν_4.

3. Nous donnons, dans le tableau ci-contre, nos mesures comparativement aux résultats des autres auteurs.

Nous avons, en outre, trouvé deux autres bandes très faibles et larges, vers 270 et 340 cm^{-1}, que nous attribuons à des oscillations fondamentales de PCl_3O (qui peut se former en petites quantités dans l'entraînement de PCl_3 par l'air). Cette hypothèse se trouve confirmée par l'examen du spectre de diffusion publié par A. Langseth ([4]). On pourrait aussi prévoir une autre absorption de PCl_3O dans notre région, correspondant à la raie Raman 486,24 cm^{-1}, mais elle n'apparaît pas dans nos enregistrements, étant comprise dans l'enveloppe des bandes ν_1 et ν_3 de PCl_3.

Raman (vapeur) (Nielsen et Ward) (cm^{-1}).	Absorption (liquide) (Davis et Oetjen) (cm^{-1}).	Absorption (vapeur) (Lorenzelli et Möller) (cm^{-1}).	Attribution.
514 (8 *vd*)	507,4 $\mp$ 0,5	504 ‖ F	ν_1 (A_1)
482 (3 *d*)	493,5 $\pm$ 0,5	482 ⊥ m	ν_3 (E)
		∼450 ⊥ ff	$\nu_2 + \nu_4$ (E)
		395 ‖ f	$2\nu_4$ $(A_1 + E)$
		315-280 ⊥ ff	$\nu_1 - \nu_4$ / $\nu_2 - \nu_4$ (E)
256 (10)	260,1 $\pm$ 0,2	252 ‖ F (*)	ν_2 (A_1)
184 (10)	189,0 $\pm$ 0,3	adopté (198) ⊥	ν_4 (E)

(*) A cet endroit tombe aussi le deuxième ordre de la région de 500 cm^{-1} dans le spectre donné par le réseau. L'indication de l'intensité de cette bande ne saurait donc être garantie.

Les fréquences, que nous avons mesurées, se présentent en bon accord avec celles qui proviennent du spectre de diffusion et du spectre d'absorption à l'état liquide. Relativement à ce dernier, nos nombres, pour l'état vapeur, se montrent un peu plus faibles, d'une manière systématique.

Lorsqu'il est possible de les entreprendre, les études à l'état de vapeur conduisent, on le sait, à des arguments intéressants pour l'identification des vibrations, en considérant le contour des bandes d'absorption. Ainsi, nous avons mis en évidence, dans les bandes de 504 et 252 cm^{-1}, une structure avec trois branches P, Q, R qui correspond parfaitement à celle qu'on peut prévoir pour une oscillation parallèle à l'axe ternaire, d'un rotateur symétrique. De même, l'enveloppe symétrique de la bande de 482 cm^{-1} s'accorde avec la structure d'une bande perpendiculaire pour le même type de rotateur : on confirme ainsi l'attribution de l'oscillation fondamentale ν_3.

La fréquence fondamentale ν_4, qui avait été déjà mesurée par O'Loane ([3]) et par Davis et Oetjen ([2]) vers 189 cm^{-1}, sort de notre domaine. Elle se manifeste par une bande centrée vers 395 cm^{-1} qui représente le premier harmonique $2\nu_4$. Cette position conduirait à prendre, pour ν_4, à l'état de vapeur, une valeur un peu plus élevée, 198 cm^{-1}, que nous avons portée dans le tableau. En dehors des zones d'absorption vers 450 cm^{-1} et vers 280-315 cm^{-1}, que nous avons attribuées à des combinaisons, on peut prévoir aussi l'harmonique $2\nu_2$: malheureusement, il coïncide presque exactement avec ν_1, ce qui a empêché de le mettre en évidence.

(1) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 13, 1956, p. 235.

(2) P. W. Davis et R. A. Oetjen, *J. Mol. Spectrosc.*, 2, 1958, p. 253-258; P. W. Davis, *Univ. Microfilm* 12017; *Dissert. Ann Arbor*, Michigan, 1955.

(3) J. K. O' Loane, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 669.

(4) H. Braune et G. Engelbrecht, *Z. Phys. Chem.*, B. 19, 1932, p. 303; S. Venkateswaran, *Phil. Mag.*, 14, 1932, p. 258; *ibid.*, 15, 1933, p. 263; J. Cabannes et A. Rousset, *Ann. Phys.*, 19, 1933, p. 229; J. R. Nielsen et N. E. Ward, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 81.

(5) A. Langseth, *Z. Physik*, 72, 1931, p. 350.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Influence d'une pression statique sur la fréquence de résonance quadripolaire de* ^{81}Br *dans le paradibromobenzène.* Note de M. **André Globa**, transmise par M. Louis Néel.

A la suite des travaux de D. Dautreppe et B. Dreyfus (1) concernant l'influence de la pression sur la résonance quadripolaire dans les composés chlorés, nous avons étendu l'étude de ce phénomène au paradibromobenzène ($p\mathrm{Br}_2\varphi$) par l'intermédiaire de son action sur la résonance quadripolaire de ^{81}Br.

Dispositif expérimental. — A la température ordinaire, la résonance apparaît à la fréquence de 223 MHz et nous l'observons à l'aide d'un oscillateur à super-réaction avec pour circuit oscillant une ligne de Lécher. Pour opérer facilement à cette fréquence, nous avons préféré placer la chambre haute pression à l'intérieur de l'inductance terminale de la ligne; cette chambre, d'un volume de 3 ml, a dû être réalisée entièrement en matière plastique transparente pour éviter toute perte haute fréquence. Nous avons cependant réussi à obtenir une bombe susceptible de résister à des pressions voisines de 200 kg/cm^2 sans cependant perdre trop sur le coefficient de remplissage de l'inductance, les parois de la chambre n'excédant pas 5 mm d'épaisseur. Enfin, un thermocouple permet de repérer l'écart de température de l'échantillon soumis à la compression avec celle d'un second échantillon à pression ordinaire placé à l'autre extrémité de la ligne.

Cette façon d'opérer permet de mesurer de petits écarts de fréquence dus à la compression qui risqueraient d'être camouflés par des variations trop importantes de la fréquence sous l'influence de variations de température consécutives à une compression trop rapide.

Pour diverses pressions maintenues constantes, on repère la différence des fréquences de résonance en fonction de l'écart en température. Un réseau de courbes ($\Delta\nu_Q$, ΔT) avec pour paramètre la pression P donne avec une bonne précision, à température ordinaire, une variation de 103 Hz/kg.cm^{-2} (à température constante) à comparer avec la variation de —18,7 kHz/°C (à pression constante).

Discussion des résultats. — Il était intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le $p\mathrm{Cl}_2\varphi$: 33 Hz/kg.cm^{-2} et —3,7 kHz/°C pour une fréquence de résonance de 34,3 MHz. On observe un effet relatif de pression 2 fois plus faible pour le $p\mathrm{Br}_2\varphi$ alors que l'effet de température n'est que 1,4 fois plus faible.

Nous nous sommes ensuite reporté aux constantes élastiques de ces deux cristaux. En supposant qu'on puisse écrire : $\nu_Q = f(V, T)$, où V est le volume spécifique et T la température l'on obtient alors

$$\left(\frac{d\nu_Q}{dT}\right)_P = \frac{\partial f}{\partial T} - \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = A + B, \qquad \left(\frac{\partial \nu_Q}{dP}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) = C.$$

A correspond à l'effet de température à volume constant qu'on peut déduire de la théorie de Baeyer (3), (4) en utilisant les fréquences Raman

externes ([2]). L'expérience fournissant $(d\nu_Q/dT)_P$ de la première équation, on déduit B.

Il reste à vérifier : $B/C = -(\alpha/\chi)$ (α, coefficient de dilatation; χ, coefficient de compressibilité).

Contrairement au terme α, le terme χ n'est pas donné dans la littérature et nous avons dû le calculer à partir des chaleurs spécifiques et de la loi $T_f(P)$ relative à la température de fusion. Il en résulte :

Pour le $p\mathrm{Cl}_2\varphi$:

$$\frac{B}{C} = 5{,}85.10^7 \text{ C.G.S. d'après Dautreppe} \quad \text{et} \quad 3.10^7 < \frac{\alpha}{\chi} < 10^8 \text{ d'après nos calculs.}$$

Pour $p\mathrm{Br}_2\varphi$:

$$\frac{B}{C} = 10^8 \text{ d'après nos mesures} \quad \text{et} \quad 2.9.10^7 < \frac{\alpha}{\chi} < 12.10^7 \text{ d'après nos calculs.}$$

Conclusion. — Pour ces deux corps, pour lesquels la littérature est muette sur les valeurs de χ nous constatons que ces expériences en fournissent une valeur approchée.

Cependant, remarquons que si l'accord est satisfaisant pour $p\mathrm{Cl}_2\varphi$, il l'est beaucoup moins pour $p\mathrm{Br}_2\varphi$. La variation de fréquence de résonance avec la pression résulte de deux effets qui la déplacent en sens contraire :

— un effet dynamique correspondant à une augmentation des fréquences Raman avec la pression, produit une augmentation de la fréquence de résonance;

— un effet statique correspondant à une déformation de la liaison C—X entraînant une modification du gradient de champ électrique au niveau du noyau, aurait tendance dans les corps considérés à diminuer la fréquence de résonance.

Dans le $p\mathrm{Cl}_2\varphi$ où la distance entre deux atomes de chlore proches voisins est supérieure au double du rayon de Van der Waals, le second effet serait négligeable.

Par contre, dans le $p\mathrm{Br}_2\varphi$ où la distance entre deux bromes voisins est de 3,76 Å, alors que le double du rayon de Van der Waals est de 3,9 Å, nous devons attribuer à une augmentation du degré d'hybridation de la liaison C—Br au profit d'atomes proches voisins, la diminution de l'influence relative de la pression.

La comparaison des résultats obtenus sur les deux corps, met donc bien en évidence l'importance relative des effets dynamiques et statiques du réseau cristallin en résonance quadripolaire et une théorie correcte reliant la fréquence à la température devra naturellement tenir compte de ces deux effets.

(1) D. DAUTREPPE et B. DREYFUS, *Colloque Ampère*, 1956.
(2) ROUSSET et LOCHET, *J. Phys. Rad.*, 3, 1942, p. 146.
(3) BAEYER, *Z. Physik*, 130, 1951, p. 227.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

RAYONS X. — *Étude de la bande d'émission* K *du magnésium.* Note (*) de M. **Pierre Callon**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la bande d'émission K du magnésium à l'état métallique et à l'état d'oxyde. Nous avons mis en évidence le rôle de l'oxyde dans l'émission obtenue pour le métal. Nous avons alors pu déterminer la largeur de la bande de l'oxyde et celle du métal et les comparer avec d'autres résultats aussi bien expérimentaux que théoriques.

La bande d'émission K du magnésium avait été précédemment étudiée par différents auteurs, en particulier Farineau [1], das Gupta [2] et Shaw [3]. Pour le métal les résultats étaient si différents, aussi bien en ce qui concerne la forme de la bande qu'en ce qui concerne sa largeur, qu'une nouvelle étude semblait nécessaire; et ceci, d'autant plus que des anomalies de forme avaient été remarquées du côté des basses énergies de la bande. On pouvait donc se demander si des maximums apparaissant sur certains enregistrements microphotométriques n'étaient pas dus à des impuretés ou si au contraire ils appartenaient bien à la bande K ou en étaient des satellites. Dans ce dernier cas la suggestion faite par Friedel [4] de la possibilité d'une raie large vers les basses énergies de la bande se serait trouvé vérifiée.

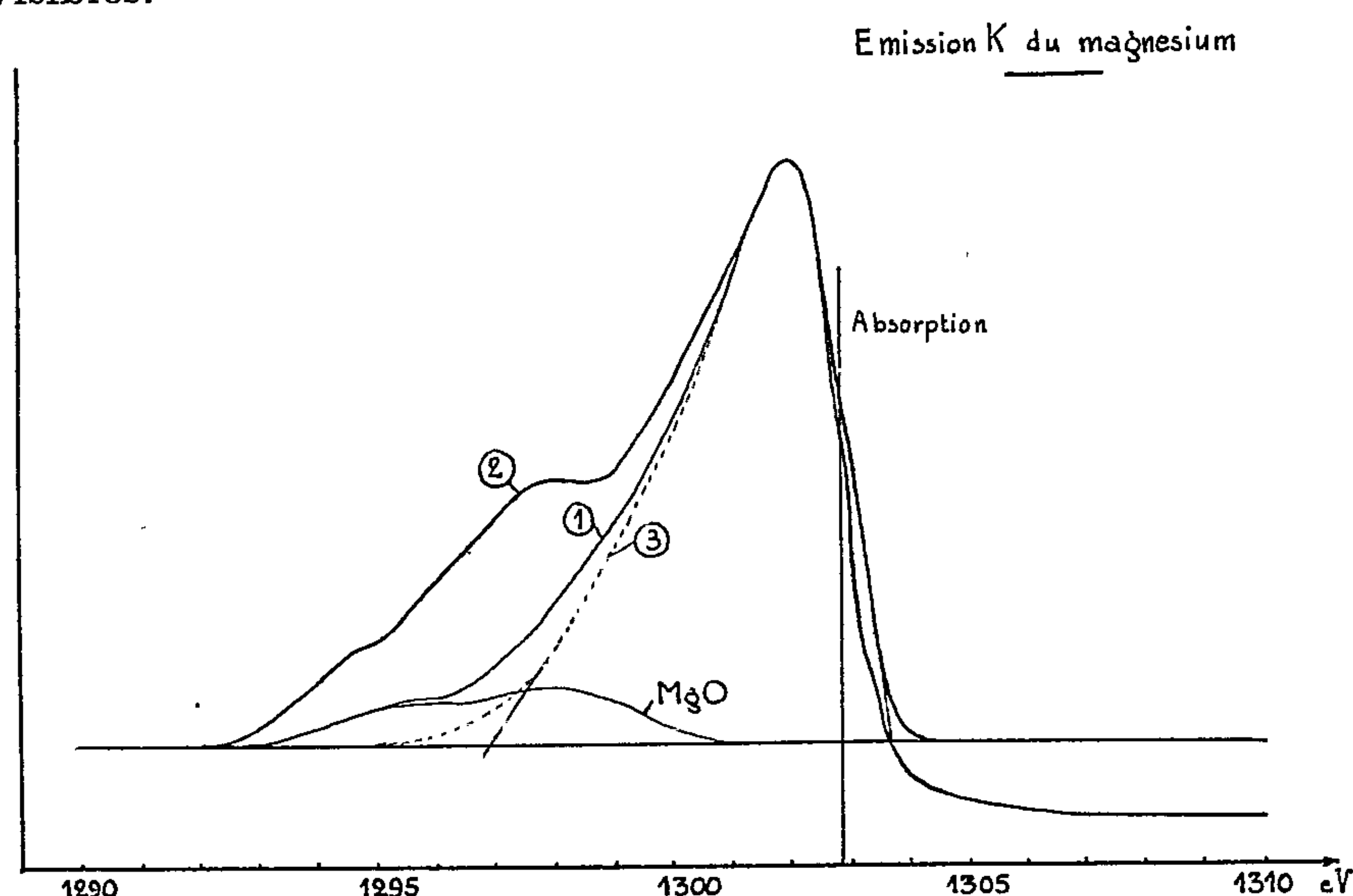
De nouvelles expériences ont donc été effectuées dans le cadre des travaux du laboratoire de Chimie physique (Faculté des Sciences, Paris), à l'aide d'un spectrographe à vide [5] équipé de cristaux de mica courbés sous 25 cm de rayon. Ces micas, utilisés en deuxième ordre, donnaient une dispersion de 1,6 eV/mm dans la région de 9,5 Å.

Nous avons ainsi obtenu des spectres de magnésium pur de différentes origines et des spectres de MgO pur. Les spectres obtenus ont été dépouillés au microphotomètre et nous en avons déduit par photométrie les courbes d'intensité en fonction de l'énergie.

La bande d'émission K de MgO présente deux maximums, l'un à 4 eV, l'autre à 6 eV du sommet de la bande du métal du côté des petites énergies. Cette bande a pour largeur totale à la base 9 eV et pour largeur « empirique » (au sens de Skinner) 7,5 eV.

Avec le métal pur, deux séries de résultats ont été obtenues : sur les clichés pris à tension peu élevée, nous avons mis très nettement en évidence l'existence de deux raies larges situées vers les basses énergies de la bande. Ces raies, dont la position des maximums coïncide avec ceux de l'émission de l'oxyde, et qui apparaissent avec une intensité plus ou moins forte suivant l'état de surface de l'anticathode et l'origine du métal la constituant (à pureté égale), sont certainement dues à la présence d'oxyde MgO. Sur les clichés pris à tension plus élevée nous avons constaté la présence de ces mêmes maximums avec une intensité plus ou moins grande. En particulier celui situé le plus près du sommet de la bande

d'émission disparaît presque entièrement par suite de la forte pente de la courbe à cet endroit (courbe 2). La courbe, donnée par Shaw relative à cette émission, avait été obtenue à tension élevée; pour cette raison elle est semblable aux nôtres prises dans des conditions d'excitation similaires, quant à l'influence de l'absorption propre sur la forme du bord de grande énergie de la bande. Par contre, les maximums signalés ne sont plus visibles.



Ces deux séries de spectres ont permis la détermination de la largeur de la bande en donnant la possibilité, d'une part de tracer la forme véritable de celle-ci vers les petites énergies en ôtant la contribution due à l'oxyde et d'autre part de trouver la limite d'émission vers les grandes énergies à l'aide du spectre obtenu à basse tension sans absorption propre dans l'anticathode. Nous avons pu ainsi déterminer la forme de la bande d'émission K du magnésium.

Les résultats suivants ont été obtenus pour la largeur de cette bande :

Farineau (1).	das Gupta (2).	Callon.	Sommerfeld.	Raimes (6).
7,7	11	6,8 ± 0,5	7,1	7

valeurs données en électrons-volts.

Lors du processus d'émission K, il se produit un trou, donc une charge positive dans le niveau interne de l'atome. D'après Friedel (4) il serait alors possible qu'un niveau soustrait de la bande de valence fasse écran à cette charge. La possibilité d'un tel processus serait vérifiée par la présence d'une raie large vers les basses énergies de la bande. Or, ceci n'est pas mis en évidence par nos expériences : aucune raie n'a pu être décelée autre que celle provenant de la superposition de l'émission de l'oxyde. Catterall et Trotter (7) pensent, contrairement à Jones et Schiff, que la présence de

ce trou dans le niveau interne ne doit pas avoir d'influence notable ni sur la distribution énergétique des électrons ni sur la probabilité de transition; notre résultat n'infirme pas leurs conclusions.

D'un autre côté, des études théoriques sur l'élargissement des bandes d'émission, et des évaluations sur les largeurs brutes et les valeurs de ces queues de bandes vers les basses énergies ont conduit Raimes (6), à partir des théories de Bohm et Pines et des considérations de Jones (8), à attribuer au magnésium la valeur donnée ci-dessus. Nos résultats sont en bon accord avec ces prévisions ainsi qu'avec les résultats expérimentaux de Skinner sur la bande L (9).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) J. FARINEAU, *Ann. Phys.*, 10, 1938, p. 20.
(2) K. DAS GUPTA, *Ind. J. Phys.*, 20, 1946, p. 227.
(3) C. H. SHAW, *Symposium Amer. Soc. for Metals*, 1956, p. 13-61.
(4) J. FRIEDEL, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 153.
(5) Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.
(6) S. RAIMES, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 727.
(7) J. A. CATTERALL et J. TROTTER, *Phil. Mag.*, 36, 1958, p. 1424.
(8) H. JONES, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1072.
(9) H. W. B. SKINNER et J. E. JOHNSTON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 161, 1937, p. 420.

PHYSIQUE DU SOLIDE — *Sur le caractère non linéaire en fonction de l'intensité de la pulvérisation cathodique à haute énergie et sa variation en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Charles Cassignol** et **Gaston Ranc**, présentée par M. Francis Perrin.

Une théorie nouvelle de la pulvérisation cathodique à haute énergie a pu être élaborée à la suite de l'observation d'un écart à la linéarité de ce phénomène par rapport à l'intensité des courants d'ions incidents. Cette théorie permet de prévoir une influence de la température de la cible sur le taux de pulvérisation cathodique. Cette influence est recherchée et mise en évidence.

Les observations les plus nombreuses de pulvérisation cathodique à haute énergie ont lieu lors de la collection d'isotopes enrichis dans les séparateurs électromagnétiques. L'énergie des ions positifs est comprise entre 20 et 50 keV. La nature des ions incidents, le matériau du collecteur et l'intensité des faisceaux sont essentiellement variables. Dans la plupart des cas, le faisceau incident provoque une érosion caractéristique. Les isotopes se déposent seulement sur les parois du collecteur masquées par rapport à l'impact direct, mélangés à une certaine quantité du matériau du collecteur.

Cependant, des exceptions sont signalées dans la bibliographie spécialisée ([1]). Un cas particulier que nous avons observé nous-mêmes est celui de faisceaux d'ions de magnésium irradiant des cibles de cuivre ou de tantale maintenues à la température ambiante. L'incidence des ions étant normale, aucune érosion de la cible et aucun rebondissement ne sont décelables. Le dépôt a lieu à l'endroit de l'impact direct et il semble quantitatif.

Les théories existantes ne sont pas entièrement satisfaisantes ([2]), ([3]). Faisant appel à des mécanismes d'interaction à l'échelle microscopique entre les particules incidentes et les atomes de la cible, elles impliquent le caractère de linéarité en fonction de l'intensité ou de la densité des faisceaux incidents. Aucune influence de la température n'est signalée en dehors de phénomènes distincts de la pulvérisation cathodique (vaporisation d'isotopes volatils ou diffusion dans la masse du collecteur).

Une observation nous a conduits à préciser le mécanisme de la pulvérisation cathodique. Une plaque de cuivre était exposée, sous l'incidence normale, au bombardement d'un faisceau d'ions de cadmium d'énergie 30 keV médiocrement focalisé. On constate (*fig.* 1) l'érosion caractéristique dans les régions de plus forte densité. Au contraire, dans les régions de faible densité, l'état de surface initial est conservé et il se forme un dépôt de cadmium reconnaissable à sa couleur. Le contour de ce dépôt exclut sa formation à partir d'atomes d'énergie thermique. On voit que le taux de pulvérisation cathodique (rapport du nombre d'atomes pulvérisés au nombre d'ions incidents) n'est pas indépendant de la densité ionique

(il est supérieur à l'unité dans les régions de forte densité et inférieur à l'unité dans les régions de faible densité).

Ce fait nous a amenés à formuler l'hypothèse que le taux de pulvérisation cathodique est principalement lié à l'état du réseau cristallin de la surface de la cible. Si la densité de courant est faible, les dommages créés par le



Fig. 1.

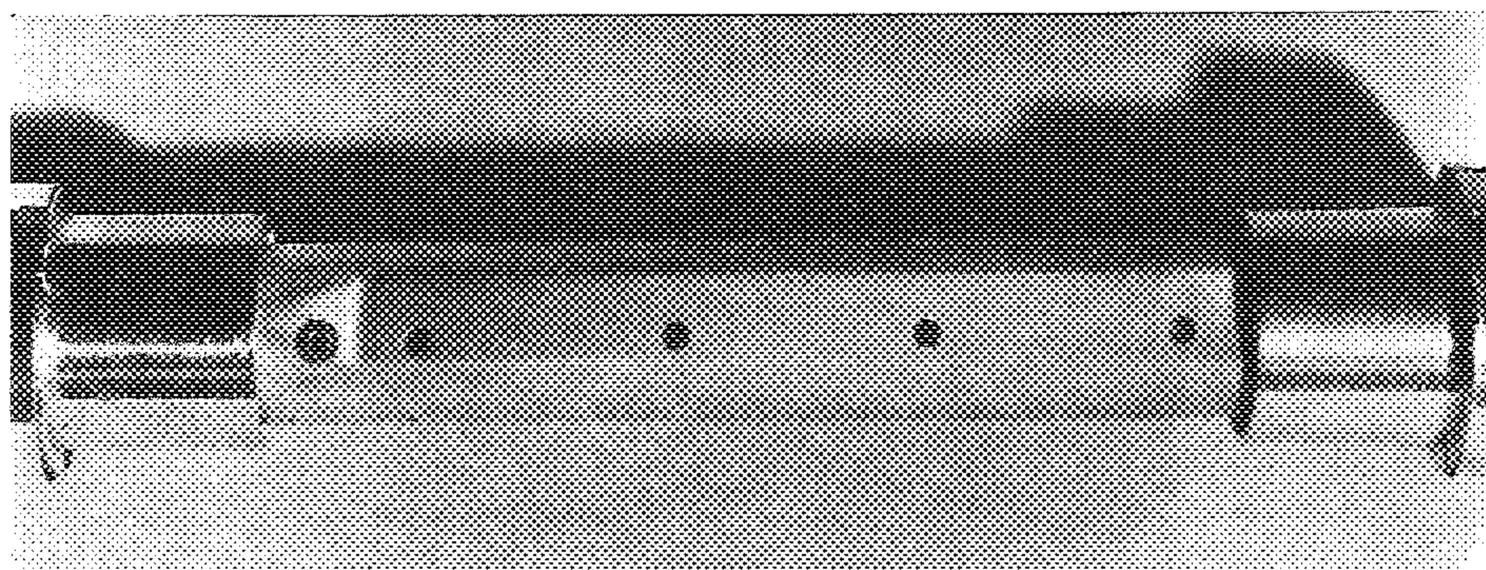


Fig. 2.

bombardement ionique ont le temps d'être réparés par l'agitation thermique entre deux chocs consécutifs au même endroit. Les atomes de la cible restent alors solidement liés entre eux. Le taux de vaporisation cathodique est faible. Un dépôt pourra se former. L'inverse se produit quand la densité de courant est forte.

Cet essai de théorie permet de prévoir une influence de la température de la cible, toutes choses égales par ailleurs, sur le taux de pulvérisation cathodique. En effet, le temps de guérison du réseau doit diminuer quand

la température s'élève. Cette influence n'est pas signalée dans la bibliographie, mais nous avons pu la mettre en évidence dans un cas particulier.

La cible était constituée par une surface de cuivre, dans une direction de laquelle a été réalisé un gradient de température constant. Les températures extrêmes étaient 15 et 240° C. Un faisceau d'ions de cadmium, de 30 keV d'énergie, était balayé linéairement devant la cible ($f = 0,2$ Hz), afin de réaliser une densité moyenne de courant constante sur toute la surface. La cible était disposée perpendiculairement aux ions incidents. La densité moyenne de courant était de 70 μA/cm^2. La densité superficielle du cadmium, calculée pour un rendement unité de la cible, aurait été, compte tenu de la durée de l'expérience (6 h), de l'ordre de 150 μg/cm^2, correspondant à une épaisseur de 0,2 μ environ.

A la fin de l'expérience, le côté refroidi de la cible (*fig.* 2, partie gauche) présente la coloration du cuivre et l'aspect typique rugueux dû à la vaporisation cathodique, sans la moindre trace de dépôt de cadmium. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du côté refroidi, les traces laissées par la vaporisation cathodique s'estompent et font place à un dépôt de cadmium dont l'épaisseur croît (*fig.* 2, partie droite).

La destruction de la structure du réseau par l'irradiation et sa restitution sous l'effet de l'agitation thermique sont normalement des mécanismes en antagonisme. Dans tous les cas décrits, l'un des deux mécanismes l'emporte de beaucoup sur l'autre, ce qui entraîne la linéarité apparente du phénomène en fonction de l'intensité, qu'il s'agisse d'érosion ou de dépôt. Dans la plage expérimentale que nous avons pu réaliser, les valeurs de la densité de courant et de la température sont telles que les mécanismes antagonistes ont une importance comparable. Il est alors possible de modifier le taux de pulvérisation en faisant varier la densité de rayonnement ou la température de la cible.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) M. L. Smith, *Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry*, Butterworths Sc. Publ., 1956, p. 53.

(2) D. T. Goldman et A. Simon, *Phys. Rev.*, 111, n° 2, 1958, p. 383.

(3) F. Seitz et J. S. Koehler, *Solid State Physics*, édité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press Inc., New-York, 2, 1956, p. 321.

(*Section des Réactions nucléaires à Basse énergie C. N. E., Saclay.*)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Mesure du champ magnétique terrestre par un maser à résonance nucléaire.* Note de MM. **Henri Benoit** et **Jacques Hennequin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons exploré la zone des champs faibles avec un maser analogue à celui déjà décrit (1). Cette méthode s'est montrée assez sensible pour que nous puissions poursuivre des essais au laboratoire même.

Expériences. — Nous avons opéré entre les fréquences $f_1 = 35$ kHz et $f_2 = 925$ Hz, correspondant à des champs $H_1 = 8{,}25$ et $H_2 = 0{,}22$ gauss. Le champ directeur est la superposition du champ terrestre déformé par les matériaux magnétiques voisins, du champ de fuite de l'aimant H_f et du champ vertical produit par une paire de bobines d'Helmholtz parcourues par un courant i. Pour $i = 0$, la fréquence a été trouvée voisine de $f_0 = 1620$ Hz avec des fluctuations dans le temps de l'ordre de 1 à 2 % : le champ terrestre déformé fluctue donc autour de $H_0 = 0{,}380$ gauss.

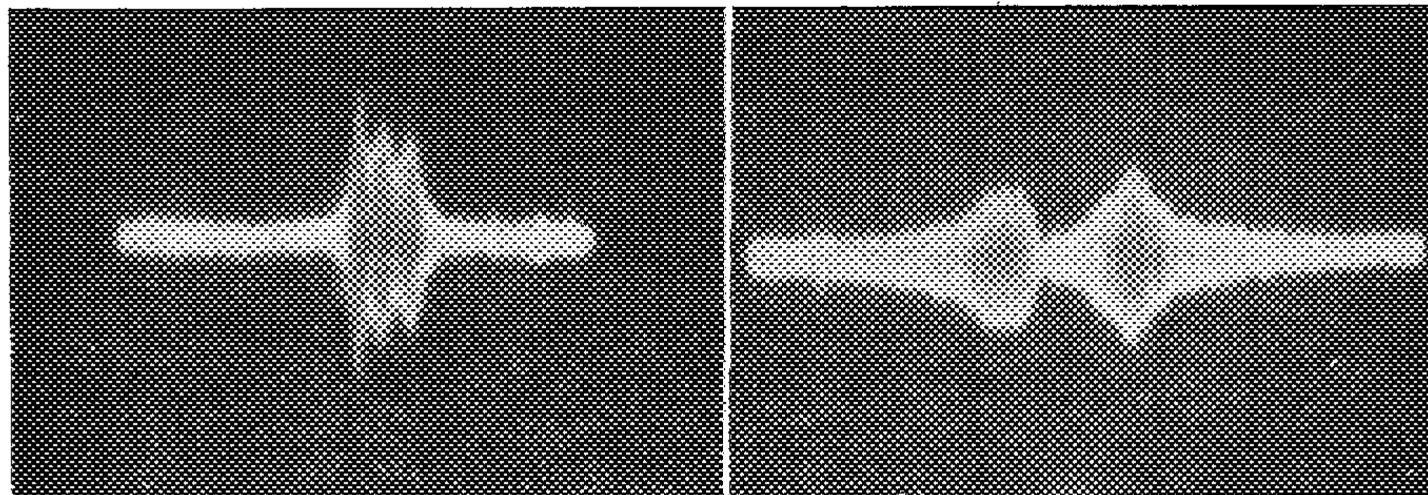


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

a. Fonctionnement en maser : balayage en champ, 6,5 mG; tension sur la bobine, 0,4 mV efficace.
b. Signal d'absorption : balayage en fréquence, 22 Hz; même gain vertical.

Nous avons pu utiliser entre 35 et 1,05 kHz la même self de détection comportant 900 tours de fil de 30/100 pour un volume utile de liquide de 20 ml, mais le signal étant fonction croissante de $L\omega$, nous avons été amenés à employer aux champs voisins du champ terrestre une self de 3 000 tours du même fil et un volume de liquide de 35 ml. La figure 1 montre des oscillogrammes ainsi obtenus.

Précision. — L'expérience ainsi réalisée permet de mesurer, en quelques secondes, la fréquence $f = \omega/2\pi$ d'oscillation du maser avec une précision correspondant à la stabilité du champ terrestre durant le même temps. Mais il reste à étudier le lien entre cette fréquence et la valeur du champ terrestre H_t; la fréquence de résonance nucléaire des protons dans un champ H donnée par $\omega_N = \gamma H$ présente un écart Δf avec la fréquence f d'oscillation. Cet écart, qui est l'entraînement de fréquence propre au

maser, reste faible; nous analyserons ultérieurement son influence et on le négligera ici.

Mais, même si l'expérience est réalisée à l'extérieur, le champ H sur l'échantillon est égal au champ terrestre H_t augmenté du champ de fuite H_f de l'électroaimant et du champ induit H_i créé par le dipôle équivalent induit dans la masse de fer de l'aimant par le champ H_t. Nous avons examiné l'influence de ces deux champs perturbateurs.

Influence du champ de fuite. — Le champ de fuite H_f est ici sensiblement horizontal et dépend de l'intensité I du courant de polarisation dans l'électroaimant. Nous avons donc étudié, pour $i = 0$, la fréquence f en fonction de I. Les résultats sont portés sur la figure 2 qui suggère que H_f doit s'annuler pour une certaine valeur de I.

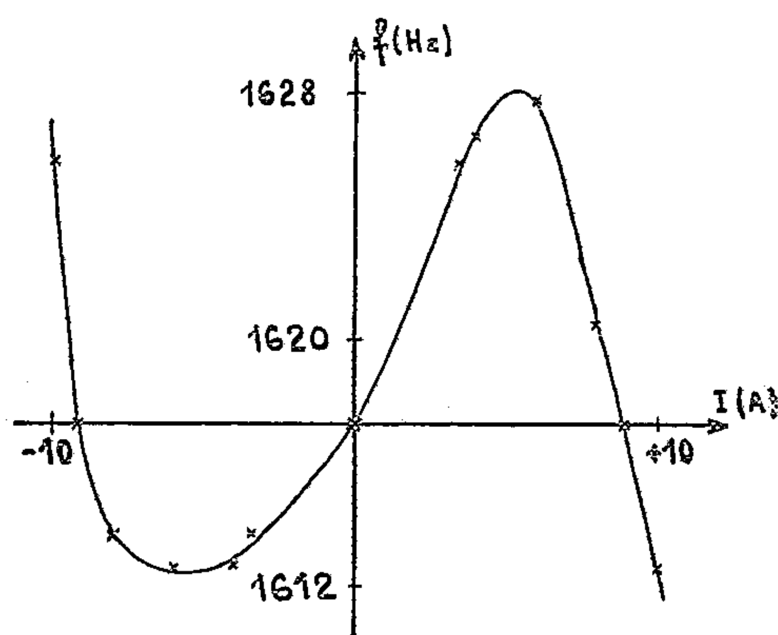


Fig. 2. — Fréquence de résonance en fonction du courant de polarisation dont dépend le champ de fuite de l'électroaimant.

Pour trouver cette valeur nous avons utilisé le fait que, grâce à la valeur élevée du temps de relaxation T_1, la polarisation ne disparaît pas instantanément lorsqu'on coupe le courant I. Nous avons pu ainsi observer le signal d'absorption jusqu'à 10 s après la coupure de I à un moment donc où le champ de fuite H_f a disparu. Puis nous avons trouvé deux valeurs de I, dans un sens et dans l'autre, telles que la résonance reste observable avec la même fréquence d'accord du circuit, avant et après suppression de I. Pour l'électroaimant Beaudouin utilisé, du type 107, ces valeurs remarquables de courant, qui correspondant à $H_f = 0$ à une distance de 2,3 m du centre de l'entrefer, sont $I_1 = +8{,}9$ et $I_2 = -9{,}2$ A, soit un champ de polarisation voisin de 6 800 gauss. Cette dissymétrie des courants doit venir de la géométrie de notre appareillage.

Influence de la proximité de l'aimant. — Pour évaluer l'ordre de grandeur de la perturbation causée par la présence de la masse de fer, nous l'avons assimilée à une sphère de diamètre 50 cm, longueur voisine de la plus grande dimension de la culasse. Ce problème de l'influence d'un champ uniforme H_0 sur une sphère de rayon a et perméabilité μ placée dans un

milieu de perméabilité μ_0 est classique. Le champ H_i a pour composantes (*fig.* 3)

$$\Delta H_z = H_z - H_0 = b H_0 \frac{a^3}{r^3} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta),$$

$$H_x = 3 b H_0 \frac{a^3}{r^3} \sin \theta \cos \theta,$$

où

$$b = \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2 \mu_0} \simeq 1.$$

Dans nos expériences, $(a/r) \simeq (1/10)$ et $\theta \simeq 70^\circ$, valeur de l'inclinaison. La composante H_x, qui est de l'ordre de $10^{-3}\, H_0$ a une influence de l'ordre de 10^{-6} étant perpendiculaire à H_0. D'autre part, $(\Delta H_z/H_0) = 6{,}5.10^{-4}$.

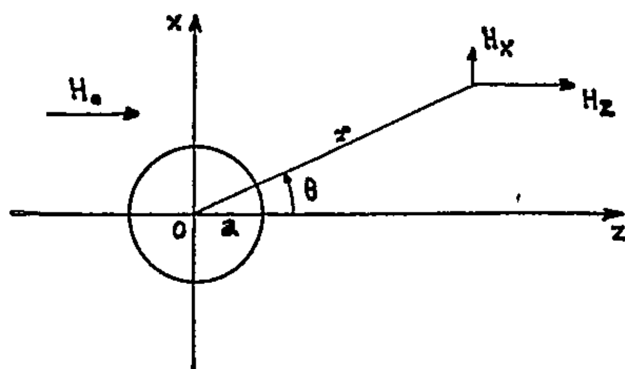


Fig. 3.

Mais, pour $\mathrm{tg}\theta = \sqrt{2}$, soit $\theta \simeq 55^\circ$, ΔH_z s'annule, c'est-à-dire que H_i est perpendiculaire à H_0 : c'est pour cet angle que l'influence perturbatrice de H_i est minimale. On peut exploiter cette situation en inclinant de 10 à 15° sur l'horizontale, la droite joignant le centre de l'électroaimant à la sef de détection.

En conclusion, ce dispositif s'avère effectivement utilisable pour mesurer le champ magnétique terrestre.

Nous attendons actuellement un électroaimant et une pompe mieux adaptés à ce genre d'expérience, et espérons ainsi améliorer les résultats obtenus. Nous comparerons alors les indications de ce nouvel appareil avec ceux qui sont déjà utilisés.

(1) H. Benoit, P. Grivet et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Faculté des Sciences*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la désassociation et de la complexation d'alcools et phénols.* Note (*) de M[lles] **Maryvonne Martin** et **Françoise Hérail**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié par résonance magnétique nucléaire la désassociation et la complexation des alcools éthylique et benzylique, phénol, *o*- et *p*-chlorophénol, salicylate de méthyle dans deux groupes de solvants : solvants uniquement désassociants (CCl_4, C_6H_{12}); solvants produisant à la fois désassociation et complexation (dioxanne, pyridine).

Les mesures sont effectuées à 25 MHz (Trüb-Taüber; 20° C; repère cyclohexane, bandes latérales).

Le tableau ci-dessous montre que, pour les *produits purs*, la raie du proton de OH se déplace vers les champs croissants lorsqu'on passe des alcools aux phénols; la chélation du salicylate se traduit par une valeur élevée.

	C_2H_5OH.	$C_6H_5CH_2OH$.	(O)ClC_6H_4OH.	(P)ClC_6H_4OH.	C_6H_5OH.	$C_6H_4(OH)(COOCH_3)$.
$\delta.10^6$ ...	3,88	4,0	5,12	6,16	6,56	9,52

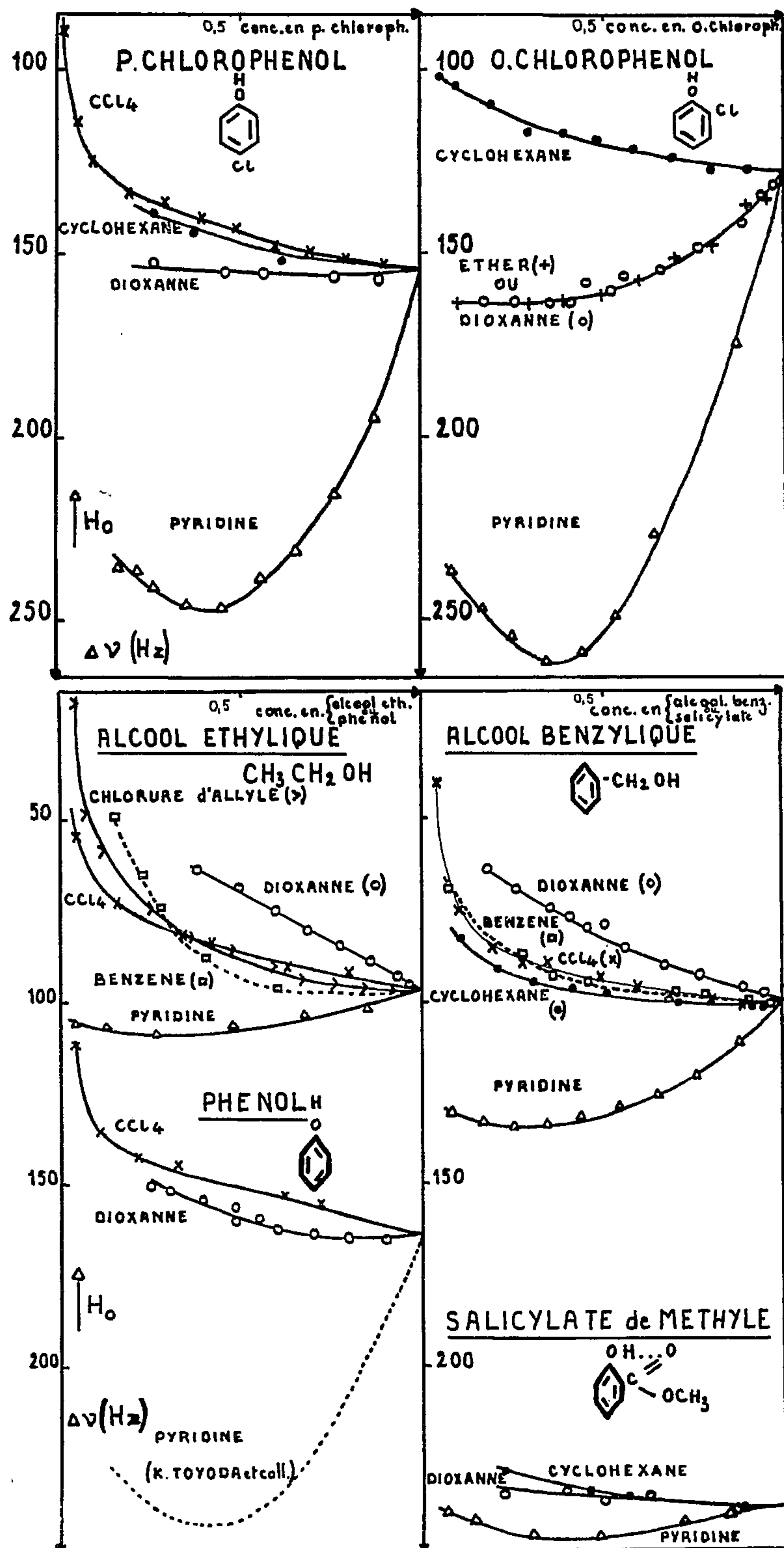
Soulignons que notre étude se base sur deux effets antagonistes : la désassociation se traduit par un déplacement de la raie OH vers H_0 élevé, tandis que la complexation produit un effet en sens inverse.

1. Désassociation. — *a.* C_6H_{12}, CCl_4. — Les courbes correspondantes permettent de suivre la *destruction des liaisons*-H *intermoléculaires*; le « shift » δ entre le produit pur et la dilution infinie (extrapolation difficile) peut constituer une mesure du degré d'association à l'état pur. Cependant ce procédé reste très imparfait et il serait indispensable d'examiner les produits à l'état de *vapeur*.

Rappelons que les protons de OH, présents en solution sous deux formes moléculaires différentes, ne donnent lieu qu'à une seule raie en raison des phénomènes d'échange; ceci expliquerait également que nous ne retrouvions pas les deux formes cis et trans de l'*o*-chlorophénol décelées par infrarouge.

Le « shift » de désassociation de l'*o*-chlorophénol, *très inférieur* à celui des phénol et *p*-chlorophénol ([1]), résulterait de l'action du chlore en ortho. Le phénomène est encore plus net dans le cas du salicylate (chélation intramoléculaire).

b. Dioxanne. — Son effet de désassociation plus intense que celui des solvants inertes est en contradiction apparente avec l'existence d'un effet de complexation dioxanne-alcool (déplacement en sens inverse). Il faut donc admettre que les *solvants polaires* (moment local du dioxanne) possèdent ici un *pouvoir désassociant plus élevé* que les solvants inertes, dont l'effet ne se manifeste qu'aux fortes dilutions.



0,5 conc. en p. chloroph.
P. CHLOROPHENOL
CCl4
CYCLOHEXANE
DIOXANNE
PYRIDINE
Ho
Δν (Hz)
100
150
200
250
0,5 conc. en. o. chloroph.
O. CHLOROPHENOL
CYCLOHEXANE
ETHER (+) OU DIOXANNE (o)
PYRIDINE
0,5 conc. en {alcool eth. / phénol
ALCOOL ETHYLIQUE
CH3 CH2 OH
CHLORURE d'ALLYLE (>)
CCl4
DIOXANNE (o)
BENZENE (□)
PYRIDINE
PHENOL
CCl4
DIOXANNE
Ho
Δν (Hz)
PYRIDINE
(K. TOYODA et coll.)
50
100
150
200
0,5 conc. en {alcool benz. / salicylate
ALCOOL BENZYLIQUE
-CH2 OH
DIOXANNE (o)
BENZENE (□)
CCl4 (x)
CYCLOHEXANE (•)
PYRIDINE
150
SALICYLATE de METHYLE
OH...O
OCH3
200
DIOXANNE
CYCLOHEXANE
PYRIDINE

2. Complexation. — *Dioxanne ou pyridine.* — Le déplacement vers H° décroissant est marqué, dans le cas de la pyridine, par un *minimum* de position variable avec le soluté (³).

Pour rendre compte de nos résultats, nous devons admettre la superposition de deux phénomènes de sens inverses. Si *pour le dioxanne la désassociation l'emporte souvent* (sauf pour l'*o*-chlorophénol), *la complexation est l'effet prédominant dans le cas de la pyridine.*

Les calculs permettant de déterminer la courbe réelle de complexation (sans minimum) (⁴) à partir des courbes expérimentales de désassociation dans CCl_4, ne peuvent donner ici des résultats satisfaisants du fait de la désassociation imparfaite par ce solvant, et de l'impossibilité qui en résulte d'obtenir avec précision le « shift » correspondant au monomère. Le point facilement extrapolé dans le cas de l'*o*-chlorophénol ne doit pas être utilisé car il correspond à un *monomère lié intramoléculairement*, alors que la courbe théorique de désassociation par la pyridine conduirait à un « shift » beaucoup plus faible (dû à la destruction de cette liaison intramoléculaire).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(¹) Fait déjà signalé par Huggins, Pimentel et Shoolery (²) pour phénols + CCl_4. Toutefois, leurs résultats sont en désaccord avec les nôtres, notamment pour l'*o*-chlorophénol

(²) C. Huggins, G. Pimentel et J. Shoolery, *J. P. C.*, 60, 1956, p. 1311.

(³) K. Toyoda, T. Ikenoue et T. Isobe, *J. C. P.*, 28, n° 2, 1958, p. 356.

(⁴) G. Mavel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1505.

ÉTATS DE SURFACE. — *Étude expérimentale de l'effet électrovisqueux : influence de la dimension des particules.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Claude Reitzer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude expérimentale de la viscosité d'une série de sols de noir de carbone montre que la viscosité varie en fonction inverse du diamètre arithmétique moyen des particules et tend vers la valeur prévue par la théorie d'Einstein lorsque les dimensions des particules augmentent. L'allure expérimentale du phénomène n'est pas en accord avec les théories de l'effet électrovisqueux.

L'augmentation de viscosité qui accompagne la diminution de diamètre des particules a été signalée à diverses reprises [1], [2], [3], [4], [5], [6], [8].

Nous avons montré récemment [7] que la viscosité d'un sol aqueux de noir de carbone, contenant des particules de dimensions données, est pratiquement indépendante de la charge portée par les particules à condition que celle-ci soit suffisante pour que le sol soit physiquement stable. Nous nous intéressons ici à l'influence de la dimension des particules sur la viscosité des sols de noir de carbone dont la solubilisation dans l'eau est obtenue par le traitement déjà décrit qui confère aux particules des groupements superficiels COOH et OH dont on peut faire varier la teneur dans de larges limites.

Les dimensions des différents types de noir utilisés dans cette étude sont données dans le tableau I où nous désignons les noirs par leur nom commercial et où l'on donne le diamètre arithmétique moyen $\overline{d}$ des particules mesuré au microscope électronique [3]. La courbe de répartition des diamètres est assez resserrée sauf pour le « Sterling » FT et le « Sterling » MT qui sont polydispersés.

La charge moyenne portée par les particules a été déterminée expérimentalement grâce à la mesure du pH des sols, en admettant que les ions H^+ du sol proviennent essentiellement de la dissociation des groupements ionisables, ce qui permet, la concentration d'un sol dont on a mesuré le pH étant connue, de calculer facilement le nombre de groupes dissociés par particule, c'est-à-dire aussi sa charge électrique effective moyenne en solution.

A titre indicatif nous donnons également dans ce tableau la teneur des noirs traités en groupements OH et COOH telle qu'on peut la déterminer par dosage chimique au diazométhane.

Pour les noirs « Carbolac I » et « Elf I » dont nous avons donné déjà les résultats détaillés de l'étude viscosimétrique [7] nous donnons ici la valeur de la charge à partir de laquelle la viscosité devient constante. Pour les trois autres noirs nous avons utilisé des échantillons dont les particules portaient une charge élevée, ainsi qu'on le verra dans le tableau I, et dont il y a

lieu de penser qu'elle est largement supérieure au minimum nécessaire pour atteindre la viscosité limite indépendante de la charge.

TABLEAU I.

Type de noir.	Diamètre moyen des particules (Å).	Teneur en OH en milli-molécules pour 100 g	Teneur en COOH en milli-molécules pour 100 g.	Nombre de groupes COOH par particule.	Charge moyenne par particule d'après le pH du sol.
Carbolac I........	110	100	500	$4 \cdot 10^{3}$	$1,5 \cdot 10^{3}$
Elf I.............	238	20	80	$6 \cdot 10^{3}$	$1,8 \cdot 10^{3}$
Sterling V........	510	4	28	$2,2 \cdot 10^{4}$	$6,5 \cdot 10^{3}$
» FT.......	1870	2,2	12	$4,2 \cdot 10^{5}$	$1,65 \cdot 10^{5}$
» MT......	4724	1,4	5	$3,4 \cdot 10^{6}$	$1,9 \cdot 10^{6}$

Les mesures de viscosité ont été faites à 25° C au viscosimètre d'Ubbelohde. Le tableau II donne pour les noirs « Sterling » V, FT et MT la valeur de K de sols à différentes concentrations. On voit que K est constant aux erreurs d'expérience près; nous reportons également dans le tableau II les valeurs de K trouvées par ailleurs pour les noirs « Carbolac I » et « Elf I ».

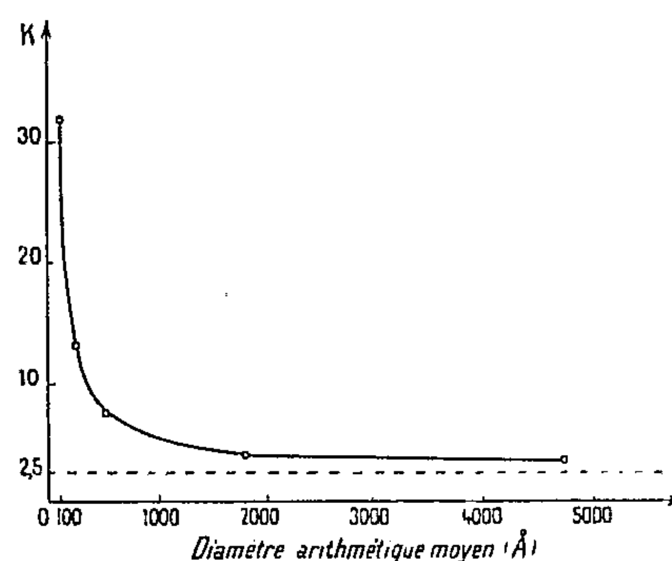
TABLEAU II.

Type de noir.	Concentration (g pour 100 cm³).	K mesuré.	K moyen.
Sterling MT (4724 Å)...............	0,179	2,8	3,2
	0,308	3,3	
	0,359	3,3	
	0,572	3,4	
Sterling V (510 Å),.................	0,084	7,4	7,5
	0,187	7,8	
	0,420	7,5	
	0,581	7,2	
Sterling FT (1870 Å)...............	0,106	4,5	4,0
	0,177	3,8	
	0,359	3,9	
	0,627	4,0	
		Valeur limite de K (palier).	
Elf I (238 Å)......................		13	
Carbolac I (110 Å).................		33	

La variation de K avec le diamètre moyen des particules a été reproduite dans la figure 1 et l'on constate qu'elle est très rapide entre 100 et 1000 Å, K tendant vers la valeur prévue par Einstein quand $\bar{d}$ augmente. La courbe $K = f(\bar{d})$ est assez bien représentée par l'expression $K = 2,5 + [(2,7 \cdot 10^{3})/\bar{d}]$ où $\bar{d}$ est exprimé en angströms.

Il semble que nos expériences effectuées sur un modèle indubitablement rigide, sphérique et peu sujet à solvatation, confirment de façon certaine l'influence de la dimension des particules sur la viscosité des sols.

Cette influence est vraisemblablement due à la charge des particules mais l'allure expérimentale du phénomène n'est pas celle prévue par les théories de l'effet électrovisqueux ([9]), ([10]) qui prévoient que K doit varier comme l'inverse du carré du diamètre moyen.



Ce désaccord de l'expérience avec la théorie qui vient s'ajouter à celui que nous avons déjà mis en évidence en ce qui concerne l'influence de la charge nous amène à conclure qu'une théorie convenable de la viscosité des solutions de particules électriquement chargées est encore à faire.

(*) Séance du 23 mars 1959.
([1]) E. A. HAUSER et D. S. LE BEAU, *Koll. Z.*, 86, 1939, p. 105.
([2]) A. VON BUZAGH et E. ERENYI, *Koll. Z.*, 91, 1940, p. 278.
([3]) S. ODEN, *Z. Phys. Chem.*, 80, 1912, p. 709.
([4]) A. BOUTARIC et S. THÉVENET, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 746.
([5]) J. DUCLAUX et D. SACHS, *J. Chim. Phys.*, 28, 1931, p. 511; D. SACHS, *ibid.*, 29, 1932, p. 280.
([6]) A. DOBRY-DUCLAUX, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 28.
([7]) J. B. DONNET et C. REITZER, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 694, et *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 929.
([8]) J. B. DONNET, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 1.
([9]) M. VON SMOLUCHOWSKI, *Koll. Z.*, 18, 1916, p. 194; W. KRASNY-ERGEN, *ibid.*, 74, 1936, p. 172.
([10]) F. BOOTH, *Proc. Roy. Soc. London*, 203 A, 1950, p. 533.

MÉTALLOGRAPHIE — *Étude de la trempe et du revenu à la température ordinaire d'alliages uranium-chrome à très faible teneur en chrome.* Note (*) de MM. **Jean Delaplace** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont étudié par dilatométrie isotherme et microcinématographie l'influence de la vitesse de trempe et de la teneur en chrome sur le revenu, à la température ordinaire, de la phase β des alliages uranium-chrome trempés depuis les domaines β ou γ.

Les alliages de teneurs respectives 0,05, 0,37 et 0,50 Cr at %, préparés au Département de Métallurgie du C. E. N. de Saclay, ont été trempés depuis les domaines β ou γ jusqu'à la température ordinaire dans les milieux de trempe suivants que nous caractérisons par la vitesse de refroidissement à 668°C (*fig.* 1) : argon gazeux; solution aqueuse de $CH_3CO_2NH_4$;

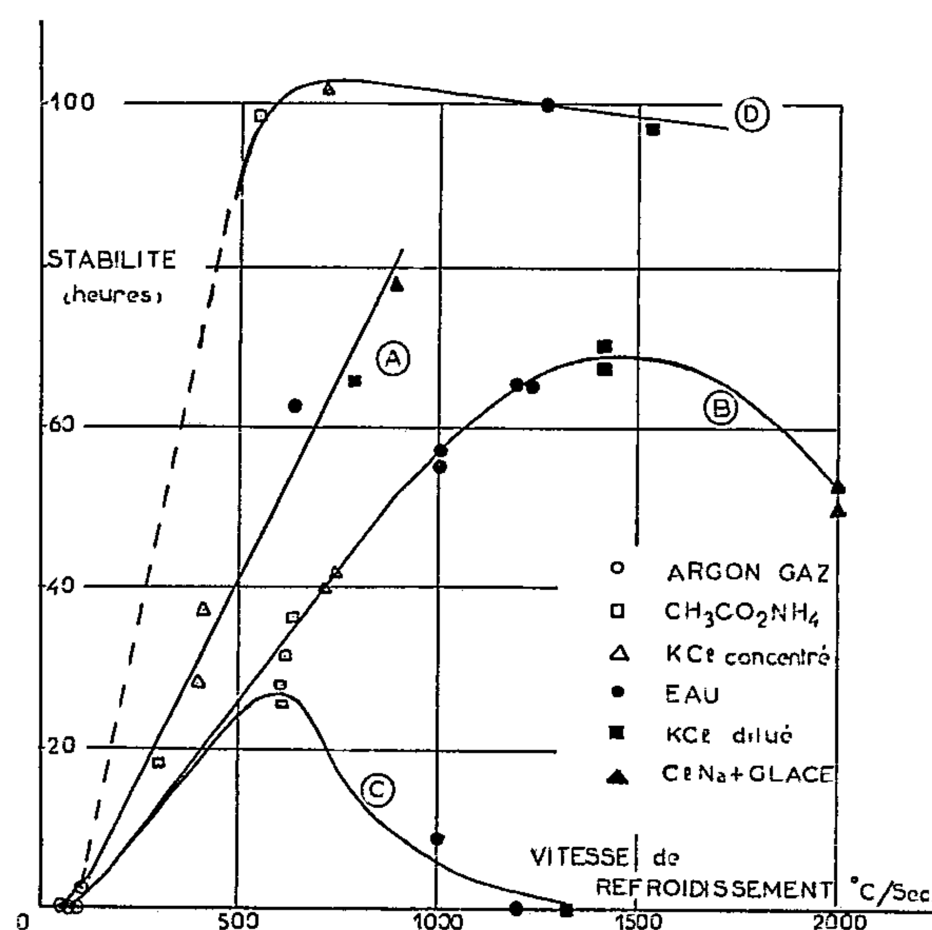


Fig. 1. — Relations entre la stabilité de la phase β et la vitesse de refroidissement pour les alliages U-Cr à 0,05, 0,37 et 0,50 at % Cr.
A : 0,37 at % trempé de β;
B : 0,37 at % trempé de γ;
C : 0,05 at % trempé de γ;
D : 0,50 at % trempé de γ.

solution aqueuse concentrée de KCl; eau; solution diluée de KCl; saumure NaCl + glace. Les vitesses de refroidissement sont mesurées par le procédé déjà décrit par l'un d'entre nous (¹).

Trois méthodes permettent d'identifier la phase β : la micrographie, le cliché de Debye-Scherrer par réflexion et l'analyse dilatométrique isotherme.

Pour les très faibles teneurs en chrome, la phase β se transforme en phase α

à la température ordinaire; nous suivons la cinétique de cette transformation par dilatométrie isotherme grâce à la contraction ($\Delta v/v_{\text{théorique}} = 0{,}0144$) qui l'accompagne. Nous caractérisons la stabilité de la phase β à la température ordinaire par le temps qui sépare la trempe de la fin de la contraction.

La comparaison des courbes A et B montre que, dans des conditions de trempe voisines, la phase β conservée est plus stable lorsque la trempe est effectuée depuis le domaine β.

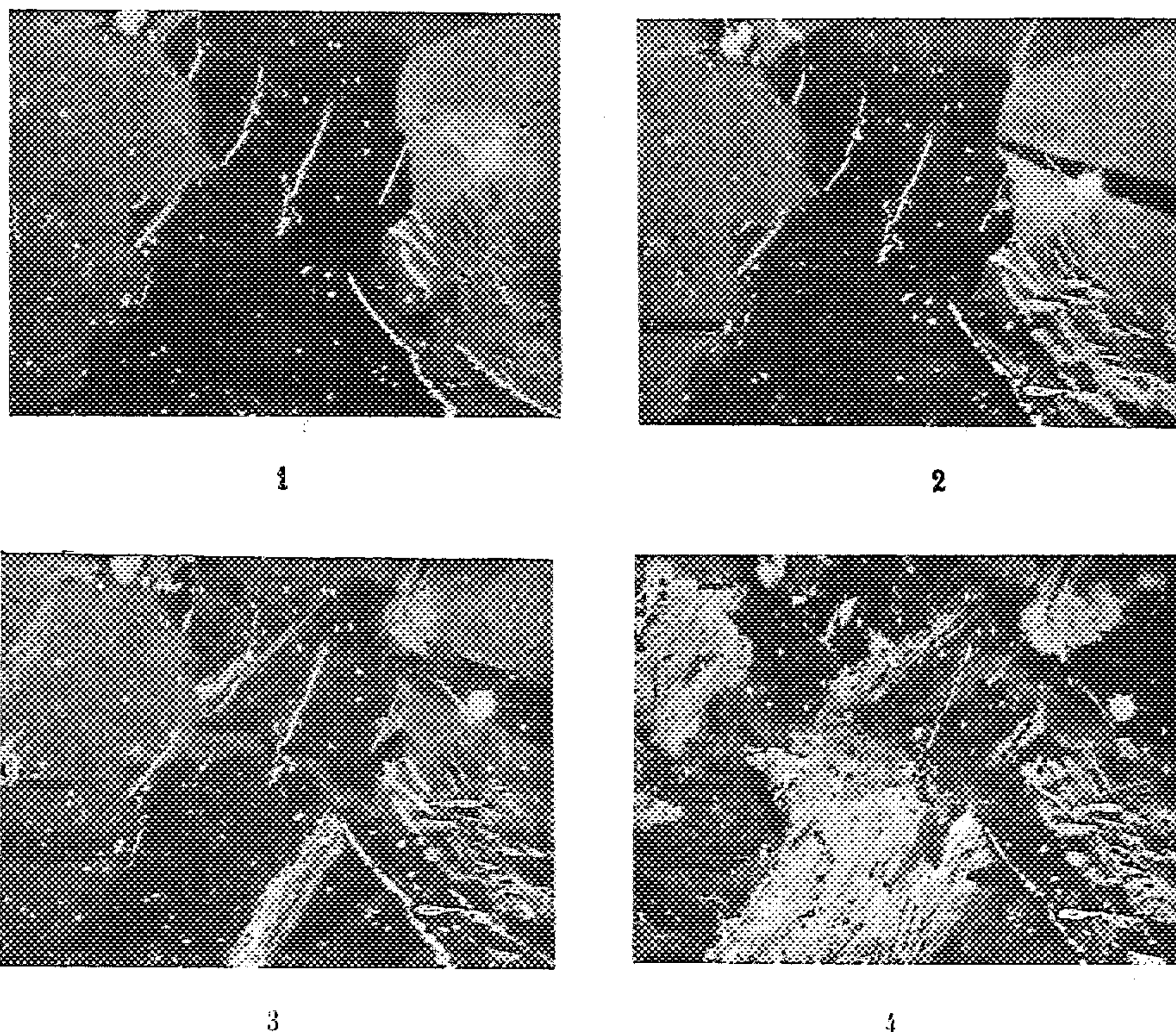


Fig. 2. — Micrographies mettant en évidence la formation de la phase α par revenu de la phase β à la température ordinaire dans un alliage U-Cr à 0,37 at % (G × 100).
1, structure de trempe (phase β);
2, revenu de 6 h 30;
3, revenu de 11 h;
4, structure α finale.

Pour les trois alliages étudiés, la stabilité de la phase β obtenue par trempe à partir du domaine γ passe par un maximum net pour les teneurs 0,05 et 0,37 at % (courbes B, C et D).

La transformation suit la loi : $\log[x/(100 - x)] = Kt + C$ [2] qui caractérise un phénomène autocatalytique; x est le taux d'avancement de la transformation et t le temps. L'amplitude des contractions observées dans les trempes faites à partir de γ peut s'écarter largement de la valeur théorique. Pour l'alliage à 0,05 at % elle ne dépasse pas 4 % de cette valeur. En fin de trempe les phases α et β coexistent dans l'échantillon.

La transformation de l'alliage à 0,37 at % a été suivie par microcinématographie. La surface de l'échantillon, polie électrolytiquement et protégée par une atmosphère d'argon, est photographiée en lumière polarisée par une caméra à la cadence de 1 image par 100 s. Après une période d'incubation variant de quelques heures à 15 h, des aiguilles de phase α apparaissent (micrographie n° 2) puis se développent dans le sens de leur longueur aussi longtemps qu'elles ne rencontrent pas d'obstacle. Lorsqu'une aiguille rencontre une fissure, une inclusion, une aiguille d'uranium α déjà formée, un joint de grain, sa croissance longitudinale est bloquée et elle se développe dans le sens de la largeur (micrographies nos 2 et 3). Les micrographies 1, 2, 3 et 4 représentent quelques stades de cette évolution.

Dans les alliages à 0,37 et 0,50 at % la contraction est précédée d'une dilatation qui obéit à une loi ayant même expression que la loi de contraction. Cette dilatation est d'autant plus importante que l'échantillon est plus fissuré.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 774; *Revue de Métallurgie*, 53, n° 2, 1956, p. 131-138.

(2) J. B. Austin et R. L. Rickett, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 396.

(Laboratoire de l'État Métallique, École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique entre l'ambiante et 550° C du système zirconium-hydrogène.* Note (*) de MM. **Lucien Espagno**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

L'emploi d'un dilatomètre différentiel de haute sensibilité permet de déterminer directement la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium α et la solubilité de l'hydrure δ.

Nous avons montré dans une précédente Note (1), comment une analyse dilatométrique permet de déterminer de façon précise, les caractéristiques de la transformation eutectoïde dans le système zirconium-hydrogène.

L'objet de la présente Note est de montrer que cette méthode permet également de préciser la limite des domaines à une et deux phases entre l'ambiante et 550°, problème résolu de façon indirecte et incomplète jusqu'ici.

Schwartz et Mallet (2) font des études de diffusion et extrapolent les courbes donnant la concentration de l'hydrogène dans le zirconium en fonction de la distance à l'interface hydrure-métal, pour lequel la concentration représente la limite de solubilité en phase α. Gulbransen (3) étudie l'équilibre thermodynamique et porte le logarithme de la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température absolue, pour des concentrations données. Douglas (4) mesure la quantité de chaleur emmagasinée par un échantillon à teneur déterminée, entre une température variable et 0° C, et tient ensuite compte des calories libérées au cours de l'hydrogénation pour tracer un réseau d'isothermes donnant une quantité de chaleur caractéristique de la teneur en hydrogène et de la température. Les changements de phase correspondent aux points singuliers de ce réseau.

Contrairement à ces méthodes par extrapolation complexe, la dilatométrie nous a permis la mise en évidence directe des limites des domaines à une phase α ou δ et à deux phases $\alpha + \delta$, par une modification brusque du coefficient de dilatation. Nous avons, en effet, montré que la phase δ est moins dense que la phase α (5) et que le coefficient de dilatation de la phase δ est supérieur à celui de la phase α (1).

Les courbes ont été tracées avec une tête dilatométrique différentielle amplifiant 600 fois, suivant des cycles thermiques décrits à la vitesse v constante de 50°/h en opérant entre 20 et 600°, sous vide ou sous argon. Le pyros utilisé comme étalon de température est plus court que l'échantillon, de façon à avoir des dilatations totales semblables, artifice qui accroît la sensibilité, comme l'ont indiqué Portevin et Chevenard (6). L'étude d'une famille de courbes obtenues pour des teneurs croissantes en hydrogène montre que :

— la température à laquelle se produit la variation brusque du coeffi-

cient de dilatation, est plus nette au refroidissement (θ_r) qu'au chauffage (θ_c);

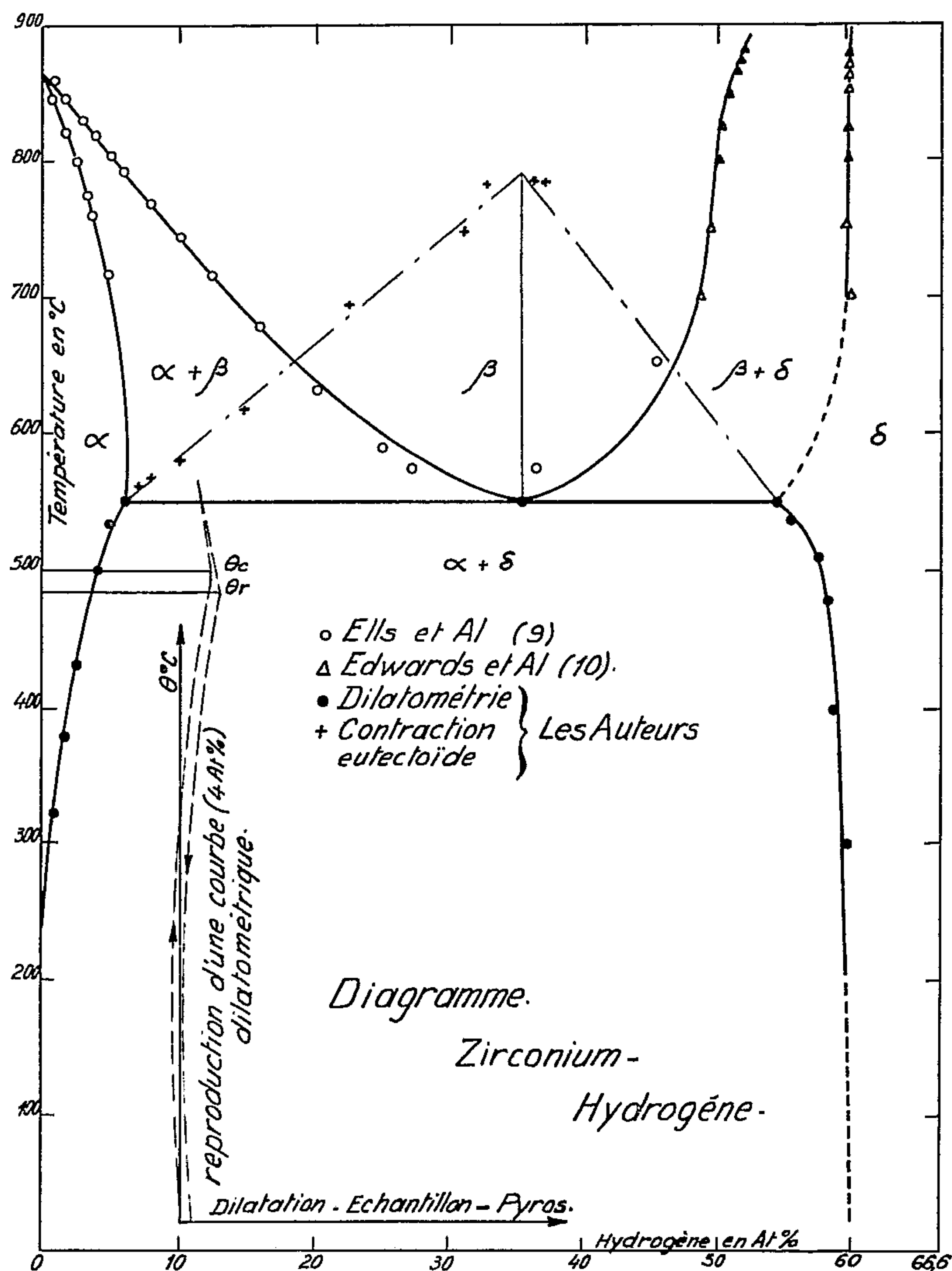


Tableau des limites de solubilité.
(Teneurs en atomes %.)

	α ⇌ α + δ.						α + δ ⇌ δ.	
				Auteurs.				
					Dilatométrie.			
Température (°C).	Schwartz. ([2]).	Gulbransen ([3]).	Douglas. ([4]).	Rayons X.	Chauffage.	Refroidissement.	Chauffage.	Refroidissement.
300...	1,1	0,5	0,1 à 0,7	0,6	0,5	0,7	59,5	59
400...	2,6	1,8	0,8 à 2,1	2	1,8	2,2	58,5	58
500...	4,9	4,3	3,5 à 4,8	3,8	4	4,6	57,5	54,5
550...	6,3	6,1	6,2	5,6	5,75	–	54	–

— la température θ_c est supérieure à 20° à θ_r, pour toutes les concentrations étudiées.

Pour rendre compte de cet écart de température, nous avons fait à 3 et 58 at % des cycles thermiques à des vitesses v constantes au chauffage et au refroidissement et croissant en progression géométrique entre 6 et 300°/h. L'écart $\theta_c - \theta_r$ reste de l'ordre de 20°. Il y a peut-être là un phénomène lié aux impuretés présentes dans le métal de départ (zirconium déshafnié, refondu à l'arc, titrant 99,7 %).

Nous avons jugé utile de contrôler nos résultats par une autre méthode : micrographie ou rayons X. Cette dernière technique donne, dans le cas présent, une idée beaucoup plus précise du phénomène que la micrographie. En effet, l'introduction dans le réseau α de l'atome d'hydrogène, provoque ici une expansion de la maille qu'on met particulièrement bien en évidence en observant pour une éprouvette trempée, le déplacement des raies en retour sur un diffractomètre à compteur. Cette expansion croît de façon sensiblement linéaire avec la teneur en hydrogène, tant qu'on est en dessous de la limite de solubilité, pour rester constante ensuite. La méthode permet, en suivant les précautions indiquées par Owen (7), de déterminer la limite de solubilité à la température de trempe considérée par l'observation d'un seul échantillon, de teneur inconnue, seulement supérieure à la solubilité maximum. Les résultats de cette étude sont reproduits sur le tableau ci-contre, ainsi que ceux cités plus haut.

La méthode dilatométrique permet donc de préciser la limite de solubilité α et aux fortes teneurs elle apporte un tracé précis de la fin du domaine δ seulement esquissé jusqu'ici (8).

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1199.
(2) M. Schwartz et W. Mallet, *Trans. A. S. M.*, 46, 1954, p. 640.
(3) A. Gulbransen et F. Andrew, *Trans. A. I. M.*, 203, 1955, p. 134.
(4) T. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5040.
(5) L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 83.
(6) A. Portevin et P. Chevenard, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 296.
(7) E. Owen et D. Morris, *J. Inst. Metals*, 76, 1949, p. 145.
(8) J. Vaughan et R. Bridge, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 258.
(9) C. Ells et Mc Quillan, *J. Inst. Metals*, 1955, p. 89.
(10) K. Edwards, P. Levesque et D. Cubicciotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1307.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Propriétés mécaniques et structure des polymères d'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **René Stéfani**, **Maurice Chevreton**, **Jean Terrier** et **Charles Eyraud**, présentée par M. René Perrin.

Le comportement en filature des polymérisats d'acrylonitrile est directement lié à la courbe de répartition moléculaire. Il ne paraît pas possible de rattacher le taux de cristallinité d'une fibre à ses propriétés mécaniques. Les diagrammes de fibres étirées montrent que le polymère est dans tous les cas bien cristallisé, la pauvreté du diagramme étant généralement mal interprétée.

De nombreuses méthodes de fractionnement du polyacrylonitrile ont été proposées, impliquant soit une précipitation fractionnée, soit une dissolution fractionnée, soit une évaporation graduelle du solvant ([1]), ([2]). Bien que chaque technique puisse prêter à critique du point de vue théorique, elle permet néanmoins de comparer efficacement, moyennant certaines conditions de reproductibilité, des polymérisats d'un même monomère ou de suivre avec précision l'évolution d'un polymère soumis à des traitements divers : thermiques, chimiques, radiochimiques.

Le fractionnement mis en œuvre consiste à dissoudre le polymère dans le diméthylformamide et à recueillir les précipités obtenus par introduction progressive d'alcool laurique. La viscosité intrinsèque de chaque fraction est reliée à sa masse moléculaire par la relation de Mark-Houwink :

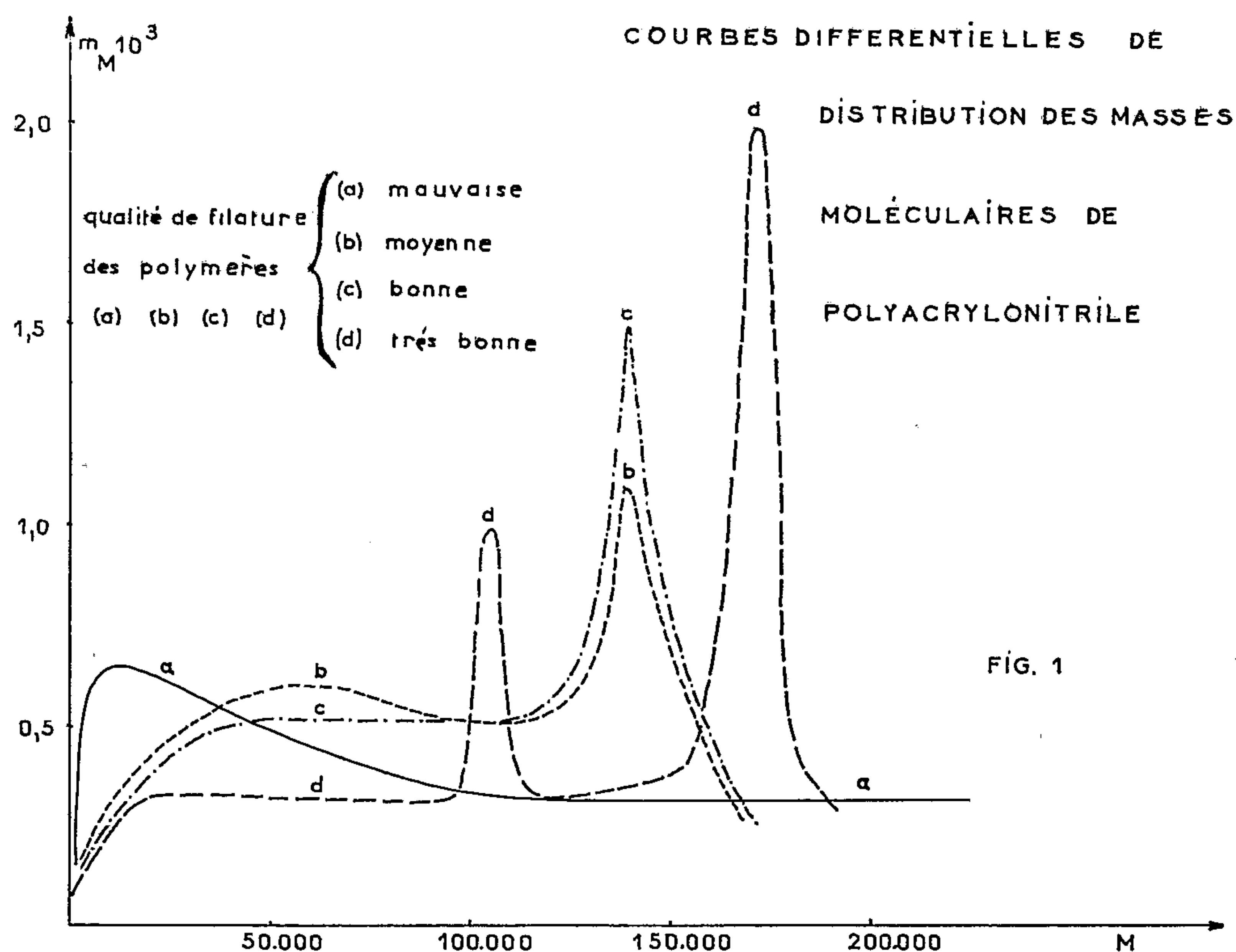
$$[\eta] = k\mathrm{M}^{\alpha}$$

en prenant pour valeurs des constantes celles données par Cleland et Stockmayer ([3]).

Le résultat des fractionnements de quatre polymères *a*, *b*, *c*, *d*, dont l'aptitude à la filature par voie sèche est très différente d'un échantillon à l'autre, fait l'objet de la figure 1. Il indique que l'aptitude à la filature est d'autant plus grande que les molécules les plus condensées sont en plus grande proportion. Ce résultat est à rapprocher de l'étude de Hunyar ([4]) concernant la polymolécularité et les qualités mécaniques des fibres de polyacrylonitrile.

Les diagrammes de rayons X d'un polymère non étiré ne présentent que deux anneaux, dont un très flou. Le produit est cependant cristallisé comme le montrent les diagrammes de fibres étirées. Dans ce dernier cas, on obtient des taches de diffraction bien caractéristiques : essentiellement deux taches équatoriales intenses et nettes, une tache polaire diagonale et une tache polaire méridienne, ces deux dernières larges et floues (*fig.* 2). Cette pauvreté du diagramme a souvent fait considérer ce polymère comme mal organisé. Pour la même raison, peu d'auteurs se sont attachés à l'étude structurale et les modèles proposés n'ont pu être solidement étayés ([5]), ([6]), ([7]).

Il nous paraît peu judicieux de considérer qu'un tel diagramme soit le fait d'un milieu mal organisé, des conditions fortuites pouvant amener la superposition de plusieurs taches. L'hypothèse simple d'une maille orthorhom-



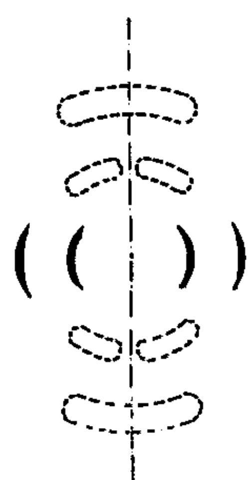


Fig. 2

hkl	$d_{th.}$	$d_{exp.}$
110	5,18	5,17 (e. tF)
200	5,10	
111	3,60	3,58 (p. m)
020	3,0	3,0 (e. tF)
310	2,96	
220	2,59	2,55 (e. tf)
400	2,55	
221	2,30	
112	2,25	2,30 (p. m)
202	2,25	
130	1,97	1,95 (e. tf)
420	1,95	

e = équatoriale p = polaire
tF = très forte tf = très faible
m = moyenne

Fig. 3

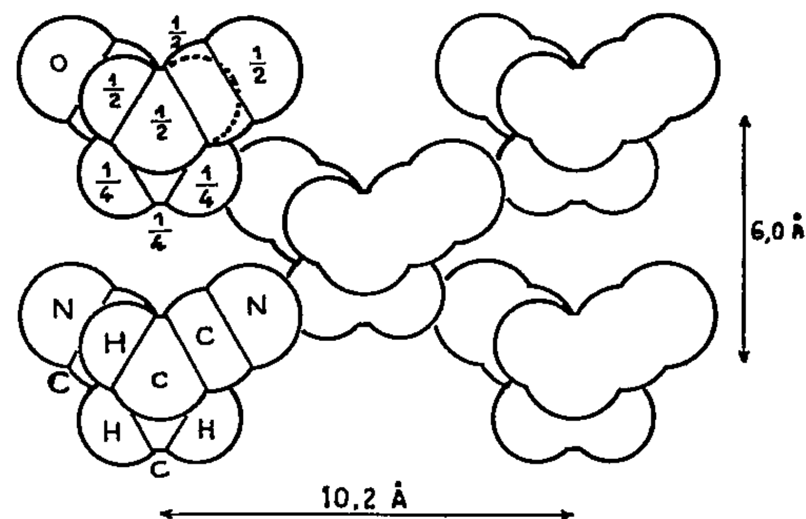


Fig. 4

bique à bases centrées, avec le groupe d'espace C*mc*2, rend compte de la figure de diffraction, y compris deux taches équatoriales très faibles, en adoptant les paramètres suivants : $a = 10,2 \pm 0,1$ Å ; $b = 6,0 \pm 0,1$ Å ; $c = 5,0 \pm 0,1$ Å, c étant la période le long de l'axe de fibre. Compte tenu du groupe spacial, le tableau (*fig.* 3) donne les distances réticulaires correspondant aux réflexions permises et aux taches observées.

La période admise, $c = 5,0$ Å, implique qu'il s'agit d'un polymère syn-

dyotactique. La maille orthorhombique projetée le long de l'axe *c* est celle de la figure 4. Le caractère flou des taches polaires peut s'interpréter en admettant que les chaînes présentent les mêmes imperfections que celles observées par Natta et Corradini sur le chlorure de polyvinyle [8]. Notons que toutes les liaisons entre chaînes sont des liaisons hydrogène, ce qui explique la faible solubilité de ce polymère.

L'étude structurale aux rayons X permet donc de considérer les polymères d'acrylonitrile comme des produits bien cristallisés. La part de diffusion amorphe, difficile à évaluer, ne permet pas de relier dans de bonnes conditions un taux de cristallinité aux propriétés mécaniques de la fibre. Par contre, celles-ci, aussi bien à la sortie de la filière que pour le produit sec, paraissent directement liées à la polymolécularité.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) HIDEHIKO et KOBAYASHI, *J. Polymer Sc.*, 26, 1957, p. 230.
(2) O. FUCHS, *Z. Elektrochemie*, 60, 1956, p. 229.
(3) R. L. CLELAND et W. H. STOCKMAYER, *J. Polymer Sc.*, 17, 1955, p. 473.
(4) A. HUNYAR, *Faserforschung u. Textil Technik*, 6, 1955, p. 300.
(5) H. MARK et A. V. TOBOLSKY, *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, 2e éd., p. 32.
(6) R. C. HOUTZ, *Textile Research Journal*, novembre 1950, p. 786.
(7) J. J. POINT, *Efficience Textile* (Belgique), novembre 1951.
(8) G. NATTA et P. CORRADINI, *J. Polymer Sc.*, 20, 1956, p. 251.

(*Centre de Troisième Cycle de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du gaz chlorhydrique sur le monoxyde et le dioxyde de titane.* Note de MM. **Paul Hagenmuller**, **André Lecerf** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Paul Pascal.

Le gaz chlorhydrique et l'oxyde TiO réagissent dès 290° avec formation de tétrachlorure de titane et d'anatase, qui se transforme en rutile. Les deux variétés de l'oxyde TiO_2 fixent HCl en donnant naissance à un hydroxychlorure $Ti(OH)_2Cl_2$.

Le monoxyde de titane utilisé a été préparé par chauffage de 10 h à 1350° d'un mélange comprimé de métal et de dioxyde pulvérulents; après broyage et répétition du même traitement, le spectre X est celui de TiO pur. Le mélange stœchiométrique correspond à la composition TiO elle-même, un excès de métal donne un produit à lacunes d'oxygène.

Le gaz chlorhydrique est préparé par action à froid de l'acide sulfurique concentré sur des cristaux de chlorure de sodium; il est desséché par refroidissement à —70° et passage sur anhydride phosphorique.

La réaction est effectuée, soit dans une enceinte fermée dont on mesure la pression, soit par passage du courant gazeux sur l'oxyde.

Elle débute à 290°. La formation de dioxyde et de tétrachlorure est mise en évidence par analyse chimique et radiocristallographique :



$$(1) \qquad 2\,TiO_{1-x} + 4(1+x)\,HCl \rightarrow (1-x)\,TiO_2 + (1+x)\,TiCl_4.$$

Le dioxyde formé correspond, soit à un mélange d'anatase et de rutile, soit, lorsque la réaction se prolonge, au rutile seul. Sous l'action du gaz HCl, TiO_2 disparaît d'ailleurs progressivement avec dépôt sur les parois froides de l'appareil d'un produit d'addition jaune extrêmement hygroscopique.

Pour préciser ce point, nous avons effectué indépendamment une étude du comportement du dioxyde à 500° sous diverses pressions de gaz chlorhydrique : elle met en évidence une fixation de 2 mol HCl pour 1 TiO_2. En fait un spectre Seeman-Bohlin, obtenu après isolement soigneux en boîte sèche, montre que cette combinaison TiO_2, 2 HCl est identique à un composé intermédiaire d'hydrolyse du tétrachlorure, préparé et identifié par ailleurs; sa formule répond ainsi à celle d'un hydroxychlorure : $Ti(OH)_2Cl_2$.

A température constante, les vitesses d'attaque de l'anatase et du rutile sont sensiblement identiques pour une même masse de dioxyde et une même pression de gaz chlorhydrique. En enceinte fermée, si p_0 est la pression initiale de HCl, la fraction x de TiO_2 qui subsiste à l'instant t est donnée dans chaque cas par la relation exponentielle :

$$x = e^{-Kp_0t} \qquad (K = 171 \text{ C. G. S. à } 500^\circ C).$$

A température donnée le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la pression initiale.

Il paraît donc exclu que les deux variétés de TiO_2 se forment simultanément lors de la destruction du réseau de TiO. Le rutile résulte d'une transformation de l'anatase.

Pour confirmer cette interprétation nous avons substitué un mélange stœchiométrique d'anatase et de métal à TiO dans la réaction (1), de manière à obtenir une phase gazeuse identique en présence d'anatase : la raie principale du rutile (3,25 Å) apparaît sur le spectre X du résidu d'attaque.

Cette évolution ne semble pas due au seul gaz chlorhydrique : l'action de celui-ci sur l'anatase ne s'accompagne pas d'une formation de rutile.

La température de 600° n'a pas été dépassée. Dans un travail récent Schäfer, Wartenpfuhl et Weise [1] indiquent en effet que le tétrachlorure réagit avec TiO vers 650° en donnant naissance à l'oxychlorure TiOCl.

L'action du gaz chlorhydrique sur le monoxyde de titane confirme le caractère d'oxyde métallique à insertion réticulaire que laissait prévoir la singularité de ses propriétés électriques [2]. TiO se comporte comme une dissolution d'oxygène dans le métal.

La variation d'énergie libre standard au cours de la réaction (1) a été déterminée à partir des données thermodynamiques fondamentales : $\Delta G^0 = -43,1$ kcal à 500° C. Dans ces conditions, la constante d'action des masses correspond pratiquement à une transformation totale : $K = 1,6.10^{12}$.

(1) H. Schäfer, E. Wartenpfuhl et E. Weise, *Z. anorg. allg. Chem.*, 295, 1958, p. 268

(2) D. Pearson, *J. phys. chem. Solids*, 5, 1958, p. 316.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxydes et hydroxydes colorés non stœchiométriques.* Note (*) de M. **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur pense qu'on doit rapprocher l'alumine colorée non stœchiométrique qui vient de faire l'objet d'une étude récente (1) de l'hydrate de magnésium noir et des oxydes de zinc, de cadmium et d'argent non stœchiométriques qu'il avait étudiés dans son travail de thèse (2).

Au cours des recherches que j'ai décrites dans ma thèse (2), (3), j'ai montré que lorsqu'on chauffe de l'oxyde de zinc ou de l'oxyde de cadmium sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, ces composés se dissocient très légèrement pour donner des oxydes renfermant un léger excès de métal par rapport à la composition stœchiométrique. Une trempe permet de ramener et de conserver ces composés non stœchiométriques à la température ordinaire. L'oxyde de zinc légèrement dissocié est jaune, l'oxyde de cadmium brun très foncé. Un recuit dans l'oxygène suivi d'un refroidissement lent décolore ces oxydes. Dans le cas de l'oxyde de cadmium le paramètre cristallin a est de $4{,}682_1$ Å pour l'oxyde stœchiométrique et de $4{,}689_2$ pour l'oxyde le plus riche en cadmium. L'excès de cadmium, dosé par manganimétrie, peut atteindre 0,5 %.

Ces travaux apportaient une preuve directe de l'interprétation que Wagner et ses collaborateurs (4), (5), (6) avaient donnée des propriétés de semi-conducteurs de ces oxydes.

J'ai montré ensuite (2), (7) que l'oxyde d'argent subit dès la température ordinaire une très faible dissociation qui conduit également à un composé non stœchiométrique pouvant renfermer jusqu'à 4 % d'argent en excès; le paramètre cristallin de l'oxyde croît de 0,04 Å.

J'ai enfin démontré, en collaboration avec André Michel, que l'hydrate noir de magnésium qui se forme par altération lente du métal à l'air humide est un composé non stœchiométrique renfermant 6 % de magnésium en excès par rapport à la composition idéale (2), (8).

Je pense que l'alumine non stœchiométrique (1), étudiée par MM. Juillet, Prettre et Teichner, vient compléter, de façon particulièrement heureuse, cette famille d'oxydes ou d'hydrates non stœchiométriques.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) Juillet, Prettre et Teichner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 555.
(2) Faivre, *Ann. Chim.*, 11e série 19, 1944, p. 68-101.
(3) Faivre et Michel, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 159.
(4) C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B 22, p. 181.
(5) Baumbach et Wagner, *Z. Phys.*, B 22, p. 199.
(6) Dündwald et Wagner, *Z. Phys.*, B 22, p. 212.
(7) Faivre, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 398.
(8) Faivre et Michel, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1008.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les séléniures de lanthanides* Me_2Se_3 (*du lanthane au gadolinium*), *type* Th_3P_4 *à grand domaine d'homogénéité.* Note (*) de M. **André Benacerraf** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On donne les préparations des séléniures Me_2Se_3 et leurs propriétés. Tous ces séléniures cristallisent dans le système cubique type Th_3P_4 et existent à l'intérieur d'un grand domaine d'homogénéité. La dissociation de ces composés dans le vide et à différentes températures est étudiée. La limite inférieure de la phase n'a pu être déterminée que dans le cas du séléniure de samarium. : $SmSe_{1,27}$.

Seuls les composés définis Me_2Se_3 du lanthane au samarium ont été préparés par Klemm et Koczy [1].

A. *Préparation et description des composés* Me_2Se_3. — Si l'on porte les polyséléniures [1] à une température déterminée en fonction de leur stabilité, soit dans le vide, soit dans l'hydrogène, on aboutit au composé défini Me_2Se_3. De ce fait, les polyséléniures se divisent en trois groupes :

a. On peut atteindre 1200° C pour préparer Me_2Se_3 lorsqu'il s'agit des quatre premiers termes de la série (du lanthane au néodyme);

b. Le polyséléniure de samarium ne doit pas être porté à plus de 1000° C;

c. C'est à 800° C que le polyséléniure de gadolinium donne Gd_2Se_3.

Les couleurs des dérivés Me_2Se_3 sont consignées avec les analyses et les susceptibilités magnétiques dans le tableau suivant :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
Couleurs..........	Rouge brique.	Violet noir.	Grenat.	Violet mauve.	Noir.	Noir à reflets rouges.
Se(%) :						
Trouvé...........	46,15	45,80	45,71	45,10	43,60	43,05
Théorie..........	46,09	45,88	45,74	45,09	44,12	43,01
Me(%) :						
Trouvé...........	53,41	54,08	54,30	54,50	55,60	56,90
Théorie..........	53,91	54,12	54,25	54,91	55,88	56,99
$\chi a . 10^{-6}$ CGS......	−69,77	2 068	4 465	4 685	1 049	21 994

B. *Étude de la dissociation des composés* Me_2Se_3. — *a*. Du lanthane au néodyme, au-dessus de 1200° C, les séléniures Me_2Se_3 donnent, dans le vide, pour différentes températures, une suite de produits dont la densité augmente régulièrement avec la teneur en métal. Cette progression a été suivie sur le séléniure de cérium :

Températures et temps...	1200° (1 h).	1600° (1 h).	1600° (1 h).	1700° (1 h).	1700° C (1 h).
Densités.......	6,17	6,27	6,57	6,65	6,72
Formules......	$MeSe_{1,5}$	$MeSe_{1,47}$	$MeSe_{1,37}$	$MeSe_{1,35}$	$MeSe_{1,33}$

Les formules sont déterminées en admettant une variation linéaire des densités.

En 2 h à 1700° C, tous les séléniures de cette série conduisent à des compositions très proches de Me_2Se_4. Mais on pourrait aussi obtenir ces composés en faisant agir l'aluminium à 1400° C pendant 2 h sur les dérivés Me_2Se_5.

Les sous-séléniures sont bleu noir, à éclat métallique. Le tableau ci-dessous donne les résultats analytiques :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.
Se (%) :				
Trouvé	43,17	43,30	42,54	43,18
Théorie pour Me_3Se_4	43,11	42,89	42,76	42,18
Me (%) :				
Trouvé	56,80	56,68	57,14	56,80
Théorie pour Me_3Se_4	56,89	57,10	57,24	57,82

Les susceptibilités magnétiques correspondant à celles des composés de la valence III justifient le terme de sous-séléniure. Comme ils possèdent des électrons non liés, ces corps sont conducteurs de l'électricité.

b. Le séléniure Sm_2Se_3, très sensible à l'action de la chaleur, conduit à des substances très riches en métal pour des températures relativement basses. Elles sont noires. Le tableau qui suit relate la succession des produits que nous avons préparés. Il mentionne en particulier des expériences au cours desquelles la température de stabilité de la phase est dépassée. Ceci permet de mieux dégager le passage progressif du samarium III au samarium II en suivant l'évolution de la susceptibilité magnétique. Son accroissement en fonction de Se/Sm est parfaitement linéaire pour toute la suite des compositions ici mentionnées :

Températures	1000°.	1200°.	1100°.	1100°.	1200°.	1200°.	1400°.	1400°.
Temps	1 h.	9 h.	2 h.	3 h.	2 h.	3 h.	1 h.	1 h.
Vide (V) ou Hydrogène (H).	V.	H.	V.	V.	V.	V.	V.	V.
État de la substance	Pulvérisée.		Frittée.		Pulvérisée.		Frittée.	Pulvérisée.
Se (%) trouvé	43,60	43,40	42,83	41,20	41,26	40,70	39,88	39,04
Me (%) trouvé	55,60	56,59	57,10	58,70	58,39	59,30	60,00	60,93
χa	1 100	1 441	1 531	1 907	2 009	2 026	2 143	2 342
Formules	$SmSe_{1,5}$	$SmSe_{1,46}$	$SmSe_{1,43}$	$SmSe_{1,34}$	$SmSe_{1,33}$	$SmSe_{1,31}$	$SmSe_{1,26}$	$SmSe_{1,22}$

c. De 900 à 1600° C, on n'obtient, dans le cas du gadolinium, qu'un seul produit dont la formule est intermédiaire entre Gd_2Se_3 et Gd_3Se_4 (à 1200° C : 41,42 % de Se et 58,01 % de Gd; à 1600° C : 41,44 % de Se et 59,00 % de Gd).

C. *Radiocristallographie et densités.* — Tous ces produits ont des spectres de rayons X de même nature. Ils appartiennent au type Th_3P_4. Le composé Me_3Se_4 possède un réseau complet et en métal et en sélénium. A partir de Me_3Se_4 vers Me_2Se_3 on a un arrangement cristallin lacunaire en métal. Les paramètres des composés trivalents varient linéairement en fonction des rayons ioniques des éléments des terres rares. Ils demeurent

inchangés d'un bout à l'autre de la phase lorsque la valence de l'ion ne varie pas. Dans le cas des sels de samarium, on observe une dilatation normale du réseau dès l'apparition de l'ion bivalent. On passe ainsi de 8,77 kX pour $SmSe_{1,5}$ à 8,79 kX pour $SmSe_{1,43}$ et à 8,82 kX pour $SmSe_{1,33}$ (Sm_3Se_4). Après Sm_3Se_4, le paramètre de la maille cristalline augmente encore de 8,82 à 8,86 kX et ceci jusqu'à 1400° C, température à laquelle le domaine de stabilité de cette phase cesse d'exister seul. La raie la plus forte du spectre cubique type NaCl (SmSe) apparaît alors. Ceci laisse supposer que la phase type Th_3P_4 s'étend au-delà de la composition Sm_3Se_4. A partir de cette dernière formule, il faut envisager une structure lacunaire en sélénium. Grâce aux variations de la susceptibilité magnétique, on sait que la limite inférieure de la phase correspond à la formule $SmSe_{1,27}$ ($Sm_3Se_{3,81}$).

Le séléniure de gadolinium présente, en plus de la forme type Th_3P_4 (obtenue à partir de 1200° C), deux formes cristallines nouvelles apparaissant à 800 et à 1000° C.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
Paramètres (kX).....	9,037	8,955	8,909	8,841	8,767 (Sm_2Se_3)	8,700

Les densités des séléniures Me_2Se_3 et Me_3Se_4 sont les suivantes :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.
Me_2Se_3 :					
d théorique..............	6,14	6,33	6,46	6,69	7,02
d trouvée................	6,15	6,17	6,51	6,70	6,93
Me_3Se_4 :					
d théorique..............	6,55	6,76	6,89	7,15	7,38
d trouvée................	6,47	6,72	6,92	6,98	7,20

D. *Propriétés chimiques.* — Ces séléniures ont un comportement comparable à celui des polyséléniures [1] quant à l'humidité de l'air et quant à la thermolyse ménagée à l'air libre. L'aluminium est sans action sur Me_3Se_4. Ces séléniures se carburent au-dessus de 1700° C.

(*) Séance du 23 mars 1959.

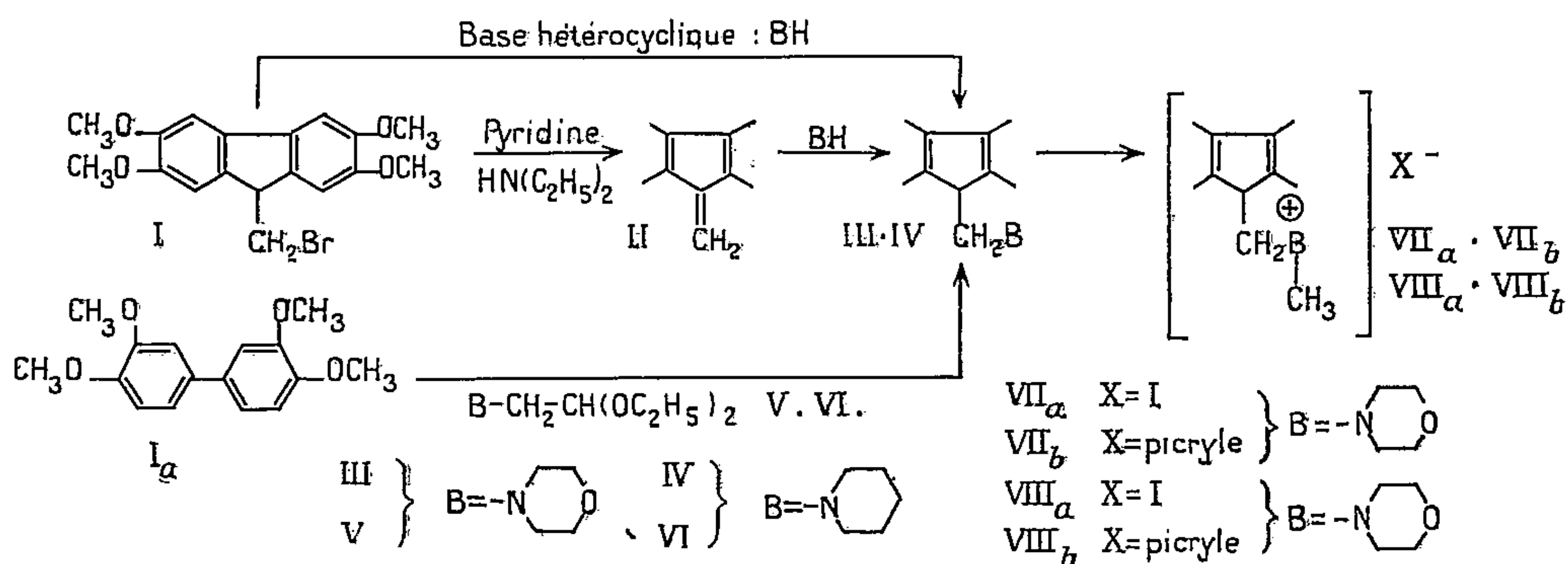
[1] BENACERRAF, DOMANGE et FLAHAUT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1672.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés azotés du tétraméthoxy*-2.3.6.7 *méthyl*-9 *fluorène*. Note (*) de Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de la morpholine et de la pipéridine, en excès sur le tétraméthoxy-2.3,6.7 (bromométhyl)-9 fluorène se traduit par une débromhydratation donnant naissance au tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène, suivie d'une fixation de la base hétérocyclique sur la double liaison méthylénique, conduisant ainsi aux (morpholino-méthyl)-9 et (pipéridino-méthyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorènes.

Le tétraméthoxy-2.3.6.7 (bromométhyl)-9 fluorène (I) sous l'action des bases, en particulier de la pyridine en excès (1), ainsi que par action de la diéthylamine a conduit, avec un rendement quantitatif, au tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène (II). En revanche, la morpholine, C_4H_9ON, et la pipéridine, $C_5H_{10}N$, ont permis d'obtenir respectivement le (*morpholino-méthyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *fluorène*, (III), aiguilles blanches, soyeuses (benzène) et le (*pipéridinométhyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *fluorène* (IV), aiguilles prismatiques blanches soyeuses (méthanol).

Le *mode opératoire* est le suivant : une solution de dérivé bromométhylé (I) (1 g) dans la base hétérocyclique correspondante (25 ml) est portée à reflux pendant 1 h. Au refroidissement, l'amine cristallise; elle est purifiée par recristallisation dans un solvant approprié (Rdt 60-80 %).



La formation des amines se fait en deux étapes : 1° la base hétérocyclique débromhydrate le tétraméthoxy-2.3.6.7 (bromométhyl)-9 fluorène (I) en dibenzofulvène (II); 2° à chaud, une molécule de la base en excès se fixe sur la double liaison méthylénique de (II). En effet, d'une part, on constate la formation du fulvène au cours de la réaction, d'autre part, les amines (III) et (IV) sont obtenues très aisément par chauffage de la morpholine ou de la pipéridine avec le tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène (II).

La structure des amines (III) et (IV) a été confirmée par l'étude des produits obtenus par condensation de l'ω-*morpholinoacétal diéthylique* (V), et de l'ω-*pipéridinoacétal diéthylique* (VI) sur le tétraméthoxy-3.4.3'.4' biphényle (I *a*). Cette condensation est réalisée à froid, en milieu acéto-

sulfurique, suivant la méthode indiquée pour la synthèse du tétraméthoxy-2.3.6.7 (aminométhyl)-9 fluorène ([2]).

Les bases hétérocycliques (V), (VI), ont été préparées respectivement par action d'un excès de morpholine ou de pipéridine à chaud sur le bromacétal diéthylique. La première $C_{10}H_{21}O_3N$ (V) est un liquide incolore, stable; n_{20}^{D} 1,444 (Rdt 73 %); *Picrate* (V*a*), aiguilles soyeuses jaune d'or (méthanol). La seconde $C_{11}H_{23}O_2N$ (VI) est un liquide jaune pâle, instable (Rdt 50 %); *Picrate* (VI *a*), prismes jaunes (méthanol aqueux).

			Analyse					
			Calculé %.			Trouvé %.		
Composé obtenu.	Solvant.	F ou É (°C).	C.	H.	N.	C.	H.	N.
(III) $C_{22}H_{27}O_5N$	Benzène	F 214-215	68,6	7,0	3,6	69,4	6,9	3,6
(III*a*) $C_{22}H_{27}O_5N.C_6H_3O_7N_3$	Éthanol	F 232 (déc.)	54,7	4,9	9,1	54,6	5,3	8,9
(IV) $C_{23}H_{29}O_4N$	Méthanol	F 169	72,1	7,6	3,6	72,8	7,7	3,8
(IV*a*) $C_{23}H_{29}O_4N.C_6H_3O_7N_3 + 2CH_3OH$	»	F_{inst} 155	55,0	5,9	-	54,8	6,1	-
(V) $C_{10}H_{21}O_3N$	»	$É_{16}$ 123-124	59,1	10,3	6,9	58,9	10,3	6,9
(V*a*) $C_{10}H_{21}O_3N.C_6H_3O_7N_3$	»	F_{inst} 130-131	44,4	5,6	12,9	44,6	6,2	12,4
(VI) $C_{11}H_{23}O_2N$	»	$É_{16}$ 102-104	65,7	11,4	-	64,8	10,8	-
(VI*a*) $C_{11}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$	»	F 68- 69	47,4	6,0	13,0	47,4	6,0	13,0
(VII*a*) $C_{23}H_{30}O_5NI$	Éthanol	F 245	52,4	5,7	2,7	53,2	5,7	2,6
(VII*b*) $(C_{23}H_{30}O_5N)^+(C_6H_2O_7N_3)^- + H_2O$	»	F peu net (déc)	53,9	5,3	8,7	53,4	5,5	8,0
(VIII*a*) $C_{24}H_{32}O_4NI$	»	F 237-238	54,9	6,1	-	55,6	6,5	-
(VIII*b*) $(C_{24}H_{32}O_4N)^+(C_6H_2O_7N_3)^- + H_2O$	»	F_{inst} 207	55,9	5,6	-	55,3	5,6	-

L'addition sur la double liaison méthylénique n'a pu être réalisée qu'avec les bases hétérocycliques considérablement actives; ainsi, la diéthylamine, par action sur le dérivé bromométhylé (I), en tube scellé à 150°, n'a conduit qu'au fulvène correspondant (II).

En solution dans l'éthanol, les (morpholino-méthyl)-9 et (pipéridino-méthyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorènes (III), (IV), donnent les picrates correspondants (III *a*), aiguilles rouge orangé et (VI *a*) cristaux prismatiques rouges; en solution dans de l'éthanol anhydre, portées à reflux avec un excès d'iodure de méthyle (un très gros excès de ICH_3 (20 ml) est nécessaire dans le cas de $C_{23}H_{29}O_4N$ (IV), (2 g); durée du reflux : 17 h, elles conduisent respectivement à l'*iodure de* N-*méthyl* (*morpholinium méthyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *fluorène* (VII *a*), paillettes blanches, brillantes (éthanol), et à l'*iodure* (*de* N-*méthyl* (*pipéridinium méthyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7. *fluorène* (VIII *a*), cristaux blancs (éthanol); sous l'influence de la chaleur, ce dernier peu stable, se dégrade très facilement en tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène (II), ce qui explique les proportions considérables (50 %) de celui-ci, qui accompagnent l'iodure de N-méthyl-(pipéridinium méthyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorène lors de sa prépa-

ration. Par action de l'acide picrique sur les iodures (VII *a*) et (VIII *a*), en solution dans de l'éthanol à 95°, les picrates correspondants (VII *b*) et (VIII *b*) précipitent très aisément (1 H_2O de cristallisation), cristaux rouges.

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques des composés obtenus :

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE, *Ann. Chim*, 13e série, 3, mai-juin 1958.

(2) R. QUELET, E. MATARASSO-TCHIROUKHINE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1227.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Sorbonne.*)

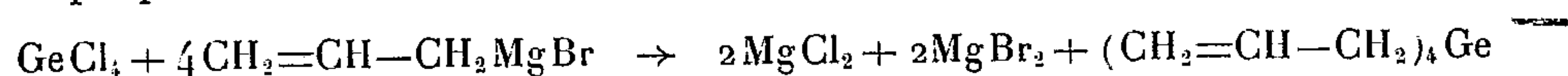
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée des vinyl- et allylgermanes.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles** et **Michel Lesbre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Bien que leur réactivité soit moindre que celle des stannanes, les allylgermanes sont facilement clivés par de nombreux réactifs. Les vinylgermanes ont plutôt tendance à former des composés d'addition.

Si de nombreux travaux ont été effectués sur les composés vinylés et allylés du silicium et de l'étain, par contre les dérivés isologues du germanium paraissent avoir été peu étudiés. Pour comparer la réactivité des alcoylgermanes insaturés, nous avons préparé trois dérivés allylés (le tétraallylgermane, le triéthylallylgermane, le tri-*n*-butylallylgermane) et deux dérivés vinylés (le triéthylvinylgermane et le tri-*n*-butylvinylgermane).

Les allylgermanes mixtes ont été obtenus en faisant réagir sur le bromure d'allylmagnésium en solution éthérée l'halogénure de trialcoylgermanium R_3GeX (1).

La préparation du tétraallylgermane par la réaction



$$GeCl_4 + 4\,CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr \rightarrow 2\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2 + (CH_2{=}CH{-}CH_2)_4Ge$$

est plus délicate car, même en présence d'un excès de 100 % d'organomagnésien, le dérivé symétrique est souillé de dérivé monochloré. L'impureté chlorée doit être éliminée soit par précipitation au moyen d'un courant de gaz ammoniac sec en milieu éthéré ou benzénique, soit en traitant à plusieurs reprises le produit brut par une grande quantité de bromure d'allylmagnésium.

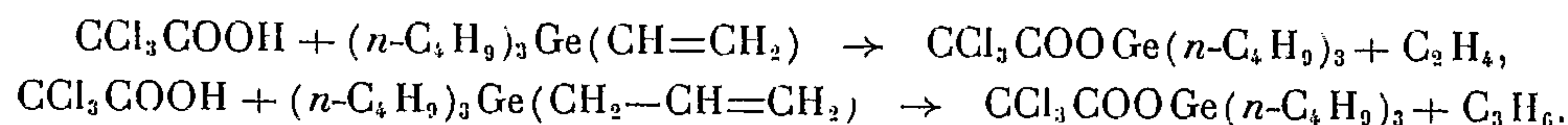
Les vinylgermanes mixtes ont été préparés dans le tétrahydrofuranne suivant la technique de Normant (2).

Seul, parmi ces composés, le triéthylallylgermane ayant été décrit (3), nous donnons ci-dessous les constantes physiques et les résultats d'analyse des autres germanes insaturés :

				Analyse.					
				C %.		H %.		Ge %.	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
$(C_2H_5)_3Ge(CH{=}CH_2)$.........	61/28	$1{,}450_1$	$1{,}004_8$	$51{,}4_3$	$51{,}4_8$	$9{,}7_1$	$9{,}7_5$	$38{,}8_6$	$38{,}6_0$
$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{-}CH_2)$.......	108-109/2	$1{,}459_8$	$0{,}947_9$	$62{,}0_5$	$61{,}9_0$	$11{,}1_6$	$11{,}0_2$	$26{,}7_9$	26,4
$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2)$..	116-117/2	$1{,}466_4$	$0{,}962_9$	$63{,}2_1$	$62{,}7_1$	$11{,}3_2$	$11{,}2_8$	$25{,}4_7$	25,1
$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_4Ge$.........	106-107/15	$1{,}503_0$	$1{,}009_4$	$60{,}8_4$	$61{,}3_0$	$8{,}5_1$	$8{,}5_1$	$30{,}6_5$	30,3

Les trialcoylvinyl- et trialcoylallylgermanes ne semblent pas se polymériser aisément. Le tétraallylgermane par contre, chauffé en présence d'une faible quantité de peroxyde de benzoyle se transforme rapidement en un polymère solide insoluble dans les solvants organiques.

Tous ces dérivés sont clivés dès la température ordinaire par les acides organiques forts :



$$CCl_3COOH + (n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) \rightarrow CCl_3COOGe(n\text{-}C_4H_9)_3 + C_2H_4,$$
$$CCl_3COOH + (n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2) \rightarrow CCl_3COOGe(n\text{-}C_4H_9)_3 + C_3H_6.$$

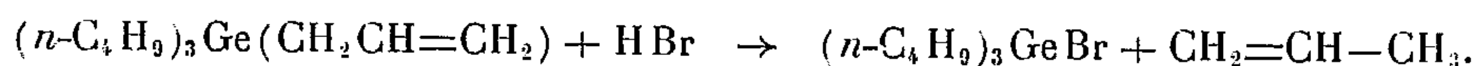
Les alcoylallylgermanes, plus réactifs que les dérivés vinylés, sont clivés plus rapidement que ces derniers et l'acide formique n'agit, de façon appréciable, que sur les dérivés allylés. Les gaz dégagés au cours de ces clivages ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Les halogènes et les hydracides ne donnent pas de composés d'addition avec les allylgermanes : à 20° l'iode se dissout en se décolorant dans le triéthylallylgermane; il y a clivage de la liaison Ge-C :



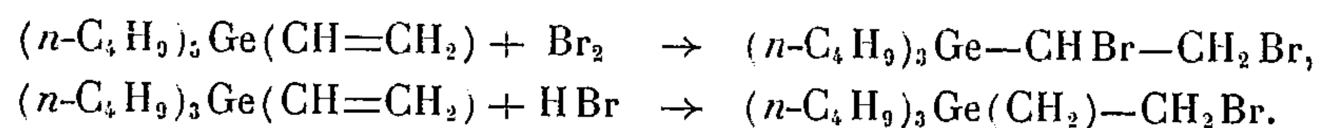
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2) + I_2 \rightarrow (C_2H_5)_3GeI + CH_2{=}CH{-}CH_2I.$$

Même à — 80° C, le brome et l'acide bromhydrique produisent également un clivage :



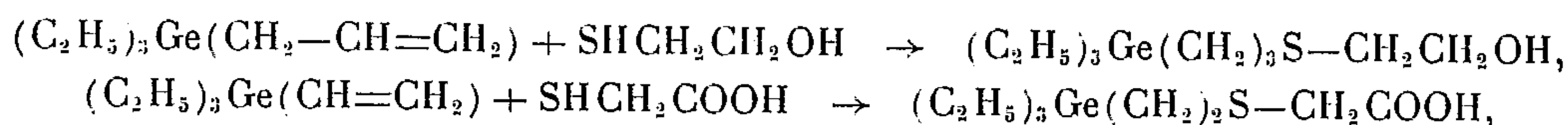
$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2CH{=}CH_2) + HBr \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3GeBr + CH_2{=}CH{-}CH_3.$$

Par contre, dans les mêmes conditions expérimentales, les dérivés vinylés donnent des composés d'addition :



$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) + Br_2 \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}CHBr{-}CH_2Br,$$
$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) + HBr \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2){-}CH_2Br.$$

Comme les dérivés isologues du silicium [4], les vinyl- et allylgermanes donnent facilement des composés d'addition avec les mercaptans :

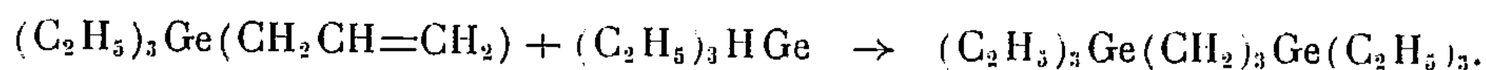


$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2) + SHCH_2CH_2OH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3S{-}CH_2CH_2OH,$$
$$(C_2H_5)_3Ge(CH{=}CH_2) + SHCH_2COOH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2S{-}CH_2COOH,$$

tandis que les stannanes correspondants sont clivés.

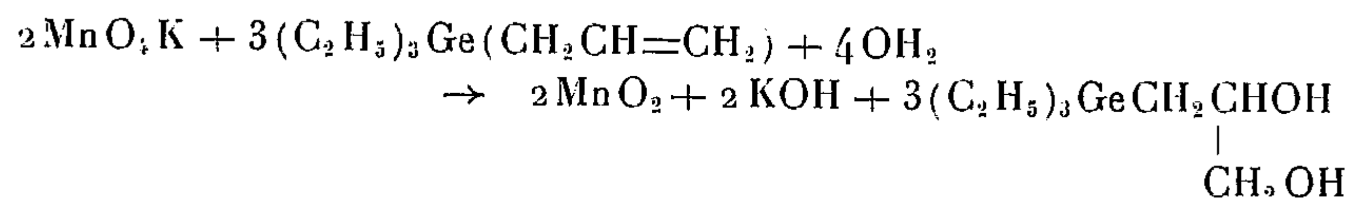
Contrairement aux dérivés vinylés, les dérivés allylés sont clivés à 20° par le chlorure mercurique, en milieu alcoolique; il y a formation de chlorure d'allylmercure peu soluble (F 104° C).

Les monohydrures de trialcoylgermanium s'additionnent également en formant respectivement des δ et γ-digermanes, très stables thermiquement :



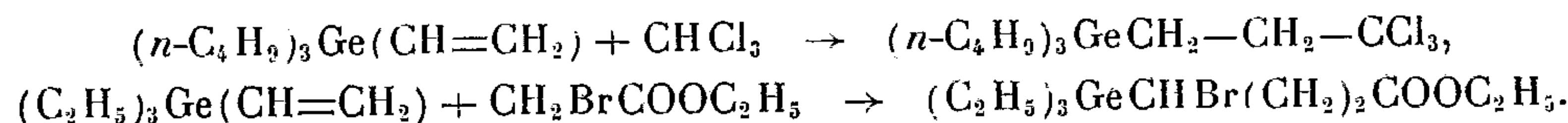
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2CH{=}CH_2) + (C_2H_5)_3HGe \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3Ge(C_2H_5)_3.$$

Sous l'influence d'un oxydant doux (permanganate de potassium en solution hydroacétonique à 1 %) et en opérant à 0°, il est possible de fixer deux groupements OH sur la double liaison :



$$2MnO_4K + 3(C_2H_5)_3Ge(CH_2CH{=}CH_2) + 4OH_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3(C_2H_5)_3GeCH_2CHOH{-}CH_2OH$$

Enfin, en présence de peroxyde de benzoyle, nous avons pu observer, comme pour les vinylsilanes ([6]) et les vinylstannanes ([7]), des réactions radicaliques et fixer sur les alcoylvinylgermanes, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le bromoacétate d'éthyle :



$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) + CHCl_3 \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2{-}CH_2{-}CCl_3,$$

$$(C_2H_5)_3Ge(CH{=}CH_2) + CH_2BrCOOC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCHBr(CH_2)_2COOC_2H_5.$$

Différents types de ces composés sont consignés dans le tableau ci-dessous :

				Analyse.					
				C %.		H %.		Ge %.	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2Ge(C_2H_5)_3$....	126/1,5	1,477$_3$	1,093$_5$	48,3$_7$	48,3$_7$	9,8$_6$	9,8$_4$	41,7$_7$	41,7
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3Ge(C_2H_5)_3$....	128-129/1,4	1,475$_9$	1,080$_7$	49,8$_2$	49,8$_8$	10,0$_3$	10,0$_0$	40,1$_5$	40,0
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2SCH_2COOH$...	160/0,3	1,506$_0$	1,195$_9$	43,0$_6$	43,0$_5$	7,9$_5$	7,9$_0$	26,0$_3$	25,9
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3SCH_2COOH$...	168/0,8	1,500$_5$	1,166$_1$	45,0$_9$	45,2$_0$	8,2$_6$	8,2$_8$	24,7$_8$	24,8
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3SCH_2CH_2OH$..	150/0,7	1,502$_7$	1,115$_8$	47,3$_5$	46,9$_5$	9,3$_9$	9,2$_7$	26,0$_2$	25,8
$(C_2H_5)_3GeCH_2CHOHCH_2OH$...	128/0,5	1,483$_7$	1,156$_6$	46,0$_2$	46,0$_9$	9,4$_4$	9,4$_2$	30,9$_1$	30,7
$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCHBrCH_2Br$.......	147/0,5	1,510$_2$	1,361$_9$	-	-	-	-	16,8$_5$	16,6
$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CCl_3$......	156/0,5	1,485$_5$	1,147$_4$	46,1$_5$	45,8$_2$	8,0$_0$	7,9$_0$	18,6$_0$	18,4
$(C_2H_5)_3GeCHBr(CH_2)_2COOC_2H_5$.	152/2	1,487$_1$	1,280$_2$	40,7$_3$	42,5$_6$	7,1$_2$	7,1$_5$	20,5$_2$	20,3

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) M. Lesbre et P. Mazerolles, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1708.

([2]) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.

([3]) A. D. Petrov, V. F. Mironov et I. E. Dolgij, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk.*, n° 9, 1956, p. 1146-1148.

([4]) C. A. Burkhard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1078.

([5]) D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2133.

([6]) D. Seyferth et E. G. Rochow, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 250.

([7]) R. A. Benkeser, E. W. Bennet et R. A. Hickner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6253.

(Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée de deux bromures de sec-alcoylméthyle et de deux bromures de cycloalcoylméthyle vis-à-vis du méthylate de sodium dans le méthanol.* Note de Mme **Geneviève Le Ny** et M. **Hugh Felkin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les vitesses des réactions de substitution et d'élimination des bromures d'isobutyle, d'éthyl-2 butyle, de cyclopentylméthyle et de cyclohexylméthyle en présence de méthylate de sodium dans le méthanol à 34°,2 ont été déterminées. Le bromure cyclohexanique réagit nettement moins vite que les autres bromures lors de l'élimination.

Dans le cadre d'un travail sur la réactivité de composés cyclaniques à fonction extracyclique ([1]), nous avons été amenés à étudier la réactivité de quatre bromures primaires $R_2CH—CH_2Br$ [(I*a*-*d*), *voir* tableau I] vis-à-vis du méthylate de sodium dans le méthanol. Nous voulions voir s'il y avait des variations des facteurs stériques ou polaires à l'intérieur de cette série, en passant d'un composé cyclanique à un autre et en passant des composés aliphatiques aux composés cyclaniques.

Lors de l'action du méthylate de sodium sur les bromures (I), deux réactions bimoléculaires [substitution (notée k_s) et élimination (notée k_e)], dont le centre réactionnel est différent, se déroulent parallèlement :

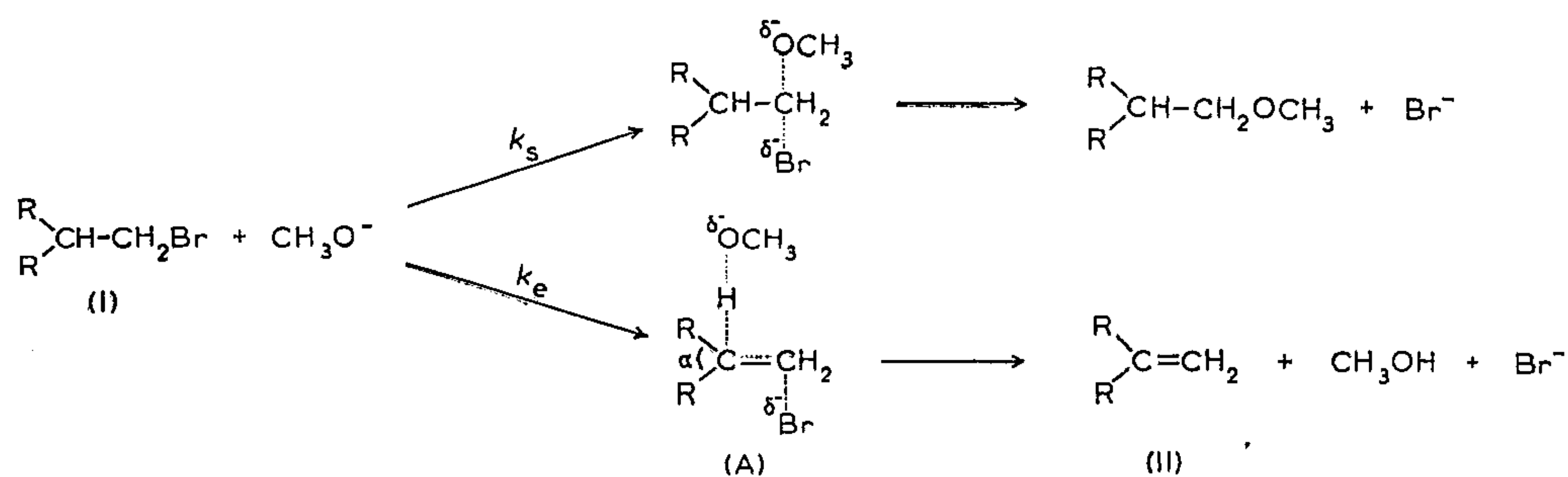


TABLEAU I.

Constantes de vitesse ($s^{-1}.mol^{-1}.l$) *de la réaction entre les bromures* (I) *et le méthylate de sodium dans le méthanol à* 34°,2.

		$(k \pm \sigma).10^6$ ([2]).	$k_s.10^6$.	$k_e.10^6$.
(I *a*)	$(CH_3)_2CH-CH_2Br$	4,35 ± 0,06	2,5	1,9
I *b*)	$(C_2H_5)_2CH-CH_2Br$	5,10 ± 0,11	2,8	2,3
(I *c*)	cyclopentyl-CH-CH₂Br	4,03 ± 0,05	1,9	2,2
(I *d*)	cyclohexyl-CH-CH₂Br	2,82 ± 0,12	2,0	0,8

Trois constantes de vitesse ont été déterminées; l'une (k), donnée par la vitesse de minéralisation du brome, est la somme des deux autres ($k = k_e + k_s$). Les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau I.

De ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les vitesses de la réaction de substitution (k_s), dont le siège est le carbone juxtacyclique, sont, à un facteur de 1,5 près, les mêmes. Cela confirme qu'il n'y a pas de différences notables entre les effets stériques et polaires qu'exercent les quatre radicaux envisagés (1).

2° La formation d'oléfine (k_e) à partir du bromure de cyclohexylméthyle (I*d*) est nettement plus lente qu'à partir des trois autres bromures (I*a*-*c*). Une telle différence de réactivité n'est pas inattendue et a été observée dans d'autres réactions de composés cyclohexaniques dans lesquelles le nombre de coordination de l'atome de carbone intracyclique passe de 4 à 3 (3).

3° Comme le montre le tableau II, la gamme de réactivité observée lors de la formation d'oléfines par action du méthylate de sodium dans le méthanol sur les quatre bromures (I*a*-*d*) est beaucoup plus étroite que celle observée lors de l'éthanolyse des quatre chlorures tertiaires correspondants (III*a*-*d*) (4), réaction dans laquelle le nombre de coordination du carbone intracyclique passe également de 4 à 3 :

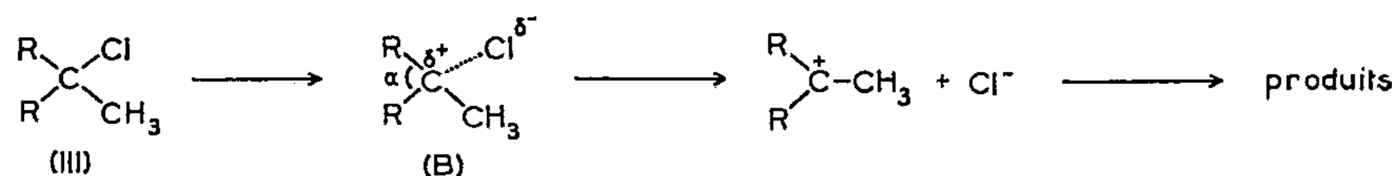


Tableau II.

Vitesses relatives de la formation bimoléculaire d'oléfines à partir des bromures (I), *comparées à celles de l'éthanolyse unimoléculaire des chlorures tertiaires correspondants* (III).

	Élimination bimoléculaire (CH_3O^-, 34°,2).			Solvolyse unimoléculaire (éthanol, 25°) (4).	
(I *a*)	$(CH_3)_2CH-CH_2Br$	2,3	(III *a*)	$(CH_3)_2C(Cl)CH_3$	2,9
(I *b*)	$(C_2H_5)_2CH-CH_2Br$	2,8	(III *b*)	$(C_2H_5)_2C(Cl)CH_3$	8,1
(I *c*)	$CH-CH_2Br$ (cycle)	2,7	(III *c*)	$C(Cl)CH_3$ (cycle)	125
(I *d*)	$CH-CH_2Br$ (cycle)	1	(III *d*)	$C(Cl)CH_3$ (cycle)	1

C'est ainsi, par exemple, que le rapport des constantes de vitesse des composés cyclopentanique et cyclohexanique est près de 50 fois plus petit dans la première réaction (I*c*/I*d*) que dans la seconde (III*c*/III*d*). La faible

différence de réactivité entre les bromures cyclopentanique (I*c*) et cyclohexanique (I*d*) montre que l'angle cyclique α dans l'état de transition (A) de la réaction bimoléculaire conduisant aux oléfines est beaucoup plus proche de l'angle initial (109°,5) que ne l'est l'angle cyclique α dans l'état de transition (B) de la réaction d'éthanolyse unimoléculaire des chlorures (III), réaction dans laquelle la différence de réactivité entre les composés cyclopentanique (III*c*) et cyclohexanique (III*d*) est beaucoup plus importante. Ces considérations constituent une illustration de la validité du postulat ([5]) suivant lequel, dans une réaction exothermique, l'état de transition ressemble aux composés de départ, alors que, dans une réaction endothermique, l'état de transition ressemble aux produits formés.

Partie expérimentale. — La solution de bromure ([6]) (environ 0,04 M) et de méthylate de sodium (environ 1,0 M) dans le méthanol est répartie dans des ampoules qui sont chauffées à 34°,2. Étant donné la présence d'un grand excès de méthylate de sodium, la réaction est de premier ordre. Les constantes globales (k) de deuxième ordre sont obtenues d'après l'équation $k = [2,303/bt] \log [a/(a - x)]$, où a est la concentration initiale de bromure, b la concentration initiale de méthylate de sodium, et x la concentration de brome minéralisé au temps t, déterminée par la méthode de Charpentier-Volhard ([7]).

Les constantes de vitesse des réactions d'élimination (k_e) et de substitution (k_s) sont obtenues d'après les équations $k_e = k(x'/x)$ et $k_s = k - k_e$, où x' est la concentration d'oléfine au temps t, déterminée par dosage au moyen du brome ([8]). Des dosages étalon, effectués dans des conditions identiques sur les oléfines (II) (sauf l'isobutylène) pures, préparées par pyrolyse des acétates primaires correspondants ([9]) et purifiées par chromatographie gazeuse, ont montré que cette méthode conduit à des erreurs par excès et qu'il est nécessaire de tenir compte, pour chaque composé, d'un facteur de correction (5 à 10 %).

([1]) H. Felkin et G. Le Ny, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1169.

([2]) σ = écart type : W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*, Wiley, New-York, 1951, p. 10.

([3]) H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1248; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 980.

([4]) H. C. Brown et M. Borkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1894.

([5]) G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 334.

([6]) H. Felkin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2322.

([7]) M. L. Dhar, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2058.

([8]) A. Polgár et J. L. Jungnickel, *in* J. Mitchell, *Organic Analysis*, III, Interscience, New-York, 1956, p. 248.

([9]) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1942, p. 732; R. Ya. Levina, N. N. Mezentsova et P. A. Akishin, *J. gen. Chem. U. S. S. R.*, 23, 1953, p. 581.

(*C. N. R. S., Faculté de Médecine,*
25, *boulevard Saint-Jacques, Paris* 14e.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Influence de la pureté de l'eau sur la production de charges électriques accompagnant la congélation.* Note de Mme **Maud Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

En étudiant la différence de potentiel apparaissant entre la glace et l'eau au cours de la congélation, on constate que ce phénomène est d'autant plus grand que l'eau est plus pure, ce qui ne s'accorde pas avec l'influence des ions ammonium soutenue par certains auteurs.

On sait, depuis les expériences de J. Costa Ribeiro (1), que la congélation d'un liquide s'accompagne de la séparation de charges électriques, se manifestant par l'apparition d'une différence de potentiel (d. d. p.) entre deux électrodes dont l'une se trouve dans la phase solide, et l'autre dans la phase liquide.

Workman et Reynolds (2) ont signalé que cet effet était particulièrement grand pour l'eau et en ont déduit qu'il pouvait être la cause des manifestations électriques des orages. Étudiant l'influence des solutions électrolytiques diluées, ces auteurs sont arrivés à la conclusion que les ions ammonium jouissaient de propriétés particulières : dans leurs expériences, l'eau exempte de toute trace d'ammoniaque ne permettait d'obtenir qu'une d. d. p. de quelques volts, tandis que dans une solution 10^{-5} N de NH_4OH, celle-ci atteignait 230 V.

Reprenant l'étude de ce phénomène, nous nous sommes d'abord attaché à essayer de le rendre reproductible, les différents auteurs (2), (3) s'accordant en effet à souligner son caractère extrêmement variable d'une expérience à l'autre. Il est apparu que les conditions essentielles à ce point de vue sont un excellent isolement électrique entre les électrodes qui doivent être très soigneusement nettoyées d'une part, et d'autre part, l'obtention de vitesses bien définies du refroidissement de l'eau. Si la première de ces conditions est facile à réaliser, il n'en est pas de même de la seconde, par suite probablement de l'apparition fortuite au sein du liquide de mouvements tourbillonnaires thermoconvectifs dus à l'existence du maximum de densité de l'eau à + 4°. Aussi dans nos essais subsiste-t-il des fluctuations qui, bien que beaucoup plus petites que celles qui avaient été antérieurement signalées, restent cependant encore de l'ordre de 30 % dans une série de mesures.

Afin de vérifier l'influence éventuelle des ions NH_4^+, nous avons préparé un certain nombre d'échantillons d'eau distillée; certains sont constitués par de l'eau simplement bidistillée, d'autres sont obtenus à la suite de trois ou de quatre distillations successives. La pureté de l'échantillon est déterminée par sa conductibilité électrique $1/\rho$, mesurée soit dans un vase de conductibilité, soit dans le tube d'expérience lui-même, constitué par un manchon de matériel plastique transparent, fermé par deux électrodes de platine. On constate,

comme le fait ressortir le tableau ci-dessous, que plus la résistivité de l'eau est grande, plus la d. d. p. apparaissant entre les électrodes est elle-même grande, ce qui est en contradiction avec une action privilégiée des ions ammonium.

ρ ($\mu\Omega$.cm).	d. d. p. (V).	Nombre de cas d'observation.
0,3	38	4
0,55	60	5
0,65	84	7
0,80	125	7
1,00	145	6
1,50	210	3

(1) J. COSTA RIBEIRO, *An. da Acad. Brasileira de Ciências*, 22, n° 3, 1950, p. 325-348.
(2) E. J. WORKMAN et S. E. REYNOLDS, *Phys. Rev.*, 78, n° 3, 1950, p. 254-259.
(3) E. W. B. GILL et G. F. ALFREY, *Nature*, 175, 1952, p. 203-204.

(*Observatoire de Magny-les-Hameaux.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur le calcul du spectre de fluctuation d'un écho de pluie.* Note de M. **Roger Lhermitte**, présentée par M. André Danjon.

L'auteur présente une méthode de calcul du spectre des fréquences de fluctuation d'un écho de pluie, à partir de données relatives aux gouttes qui sont à l'origine de cet écho. Un exemple de la comparaison entre le spectre calculé par cette méthode et le spectre expérimental obtenu en appliquant le signal correspondant à un analyseur de fréquences spécial, est présenté.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] l'intérêt météorologique que présente l'étude des fluctuations d'intensité des échos de précipitation; nous avons plus récemment [2] décrit un dispositif qui donne directement la répartition spectrale de ces fréquences de fluctuation.

Pour poursuivre l'étude et l'analyse de ce phénomène d'une manière plus complète, nous utilisons maintenant une méthode de calcul théorique du spectre des fréquences de fluctuation d'un écho donné par un milieu diffusant constitué par des gouttes réparties dans l'atmosphère en fonction de données relatives à ces gouttes (nombre par unité de volume, sections droites radar, vitesse de déplacement).

Ce calcul se rapporte à une installation radar dans laquelle le faisceau d'émission, étroit, est complètement intercepté à la distance d'observation par le milieu diffusant. On définit ainsi un volume diffusant qui est limité par la section droite du faisceau à la distance considérée et par l'étendue dans l'espace de l'impulsion d'émission. Si l'on suppose qu'il existe dans ce milieu une densité de puissance d'émission uniforme, chaque goutte renvoie vers le récepteur radar un rayonnement diffusé dont la puissance est, par définition, proportionnelle à la section droite radar σ_i de cette goutte, et l'amplitude à $\sqrt{\sigma_i}$. Si une goutte se rapproche ou s'éloigne du radar avec la vitesse radiale v_i, la phase α_i du rayonnement diffusé est une fonction du temps et a pour valeur

$$(1) \qquad \alpha_i = \varphi_i + \frac{4\pi v_i t}{\lambda},$$

λ est la longueur d'onde et φ_i est une phase qui dépend des conditions initiales. La somme de toutes ces vibrations diffusées est représentée par

$$(2) \qquad R_{(t)} = K \sum_i \sqrt{\sigma_i} \sin\left(\omega t + \varphi_i + \frac{4\pi v_i t}{\lambda}\right).$$

Si l'on calcule, par la méthode de Fresnel, le carré de l'amplitude résultante R, on obtient

$$(3) \qquad R^2 = \left| K' \sum_i \sigma_i + 2 \sum_{ij} \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \cos\left[\varphi_i - \varphi_j + \frac{4\pi(v_i - v_j)t}{\lambda}\right]\right|.$$

On observe que cette quantité s'exprime par deux termes. Le premier

est la somme des sections droites radar de toutes les particules; seul le second terme contient les phases des rayonnements diffusés et est en fait une somme de fonctions sinusoïdales du temps de fréquences $F=2(v_i-v_j)/\lambda$. Il représente ainsi le spectre des fréquences de fluctuation cherché. On remarque que le premier terme donne la valeur moyenne de la fonction si l'on fait cette moyenne sur un temps long devant la plus longue période; on retrouve alors la loi bien connue de Rayleigh. On voit, d'après l'équation (3), que l'amplitude de chaque composante correspondant à une différence donnée de vitesses radiales est égale à la sommation des arrangements deux à deux des produits des amplitudes des termes qui se rapportent à des gouttes présentant cette différence de vitesse. Si l'on se limite au cas d'un faisceau vertical étroit, seule la vitesse verticale interviendra et l'on peut admettre qu'elle est représentée principalement par la vitesse de chute limite des gouttes qui varie avec le diamètre. Comme il existe également une relation théorique entre la section droite radar et le diamètre des gouttes, il sera possible de déduire d'une mesure de la distribution du nombre de gouttes en fonction de leur diamètre, la distribution de la section droite radar σ en fonction de la vitesse de chute v de ces particules. C'est cette dernière relation qui intervient directement dans le calcul du spectre de fluctuation.

Mais les données pratiques sont obtenues par des prélèvements de gouttes dans la précipitation étudiée et la détermination du nombre de gouttes par unité de volume en fonction du diamètre ne pourra être effectuée que par des groupements dans des intervalles de diamètre ou de vitesse dont l'étendue sera imposée notamment par le nombre de gouttes recueillies et la précision des mesures. Dans ces conditions, la section droite radar totale S d'un groupe ne pourra être évaluée que si l'on suppose qu'il existe une répartition aléatoire des phases. Si N est le nombre de gouttes de section droite radar σ intervenant dans le groupe, on aura ainsi $S = N\sigma$. On fait alors intervenir dans la relation (3), non plus les rayonnements correspondant à chaque goutte, mais ceux afférents aux groupes de gouttes constitués comme nous venons de l'exposer. On dispose ainsi d'une suite de termes d'amplitudes $\sqrt{N\sigma}$ à partir desquels on peut calculer l'amplitude des composantes de fréquences. La distribution est faite dans des intervalles de vitesse Δv égaux et consécutifs; les composantes sont alors exprimées pour les fréquences correspondant à Δv, $2\,\Delta v$, $3\,\Delta v$, ...

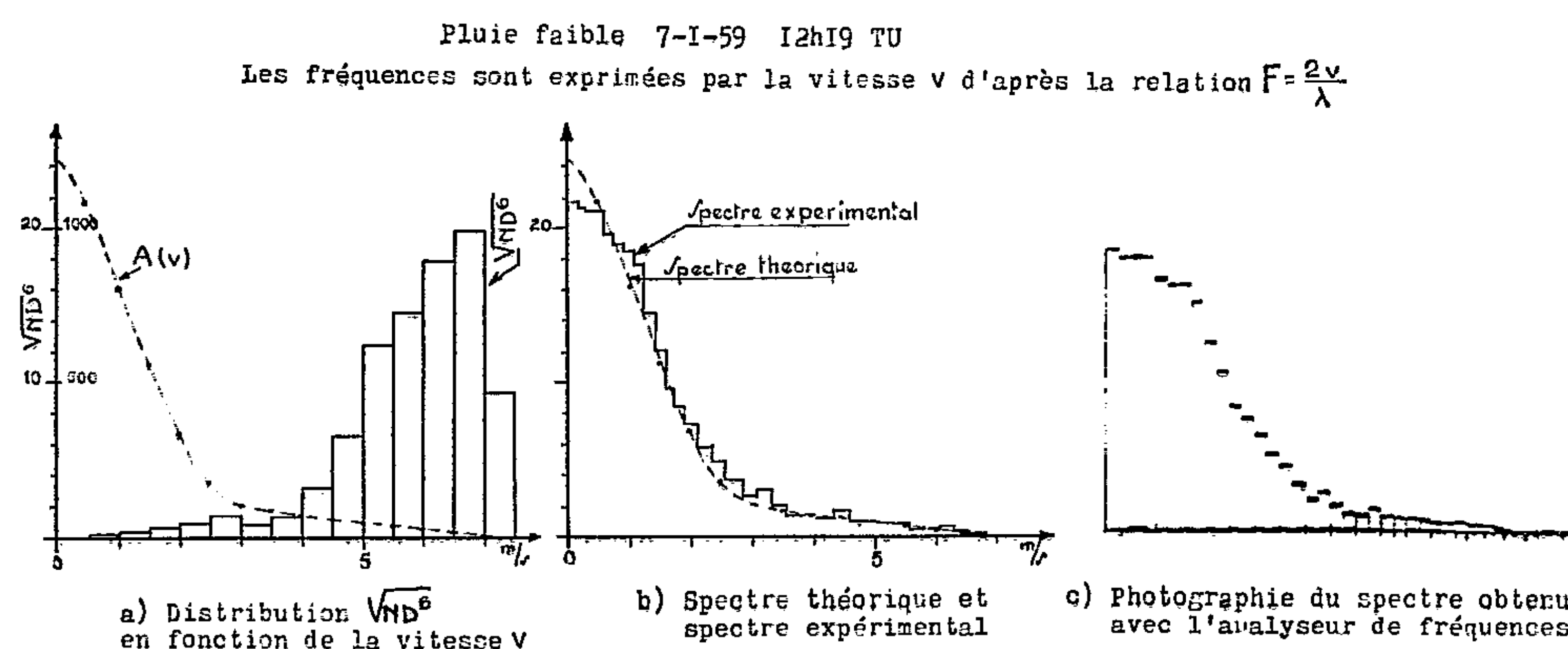
Nous avons représenté sur la figure un exemple d'un résultat donné par une telle méthode de calcul. On a admis que σ est reliée au diamètre D par la loi théorique $\sigma = KD^6$; l'intervalle choisi est de 0,5 m/s. Nous avons reproduit notamment en (*b*), avec la même échelle, le spectre théorique et le spectre expérimental dont on peut voir dans la partie (*c*) la photographie directe obtenue sur l'indicateur de l'analyseur de fréquences. Il convient de noter que, dans cet analyseur, les filtres qui traduisent les composantes spectrales sont attaqués par un signal qui est proportionnel

au carré de l'amplitude de l'écho. Cette fonction correspond à l'expression de R^2 dans l'équation (3), et ceci rend possible la comparaison entre le spectre expérimental obtenu dans ces conditions et le spectre théorique.

On voit que l'étendue du spectre exprime l'étendue du domaine des différences de vitesse. Par ailleurs, on constate en général un assez bon accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique, à l'exception des composantes de faibles fréquences dont l'amplitude est toujours moins grande que ne le prévoit la théorie.

Pluie faible 7-I-59 12h19 TU

Les fréquences sont exprimées par la vitesse v d'après la relation $F = \frac{2v}{\lambda}$



a) Distribution $\sqrt{ND^6}$ en fonction de la vitesse V

b) Spectre théorique et spectre expérimental

c) Photographie du spectre obtenu avec l'analyseur de fréquences

Dans le calcul précédent, qui constitue une première approche du phénomène, nous avons supposé que chaque goutte gardait une vitesse constante. Or la présence probable dans la précipitation d'une turbulence à très petite échelle, provoque des variations rapides de la vitesse de chute des gouttes autour d'une valeur moyenne. Il en résulte l'apparition d'une instabilité marquée des composantes spectrales, qu'on constate effectivement, et qui ne disparaît que si la constante de temps à la sortie des filtres est supérieure à 2 ou 3 s, ce qui est notamment le cas pour l'exemple présenté.

(1) R. LHERMITTE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2955.
(2) R. LHERMITTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1554.

(Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de l'huile essentielle de fruit de* Litsea citrata *Blume.* Note (*) de MM. **Yves-René Naves** et **Anghel-Vladimir Grampoloff**, présentée par M. René Fabre.

L'huile essentielle de fruit de *Litsea citrata* Blume renferme approximativement, pour 80 % de citrals dont environ 1/3 de citral *b*, 1 % de citronellal, 2,5 % de méthylhepténone, 7 % de (—)-sabinène et 6 % de (+)-limonène.

L'huile essentielle de fruit de *Litsea citrata* Blume (= *Tetranthera citrata* Nees = *T. polyantha* var. *citrata* Nees = *Litsea cubeba* Pers.) ([1]) est produite depuis quelques années en grandes quantités dans les provinces chinoises de Szechuen, Fokien et Kiangsi ([2]). La plante est répandue dans d'autres provinces de la Chine méridionale, dans l'Himalaya, dans toute l'Asie du Sud-Est et notamment en Indonésie. On a aussi produit l'huile essentielle d'écorce, de feuille, de rameau fleuri (essence de May-Chang du Viet-Nam). Toutefois, c'est le fruit frais qui est le plus riche en huile essentielle (en moyenne 5 % du poids) et en citrals. Vendu couramment sous le nom d'essence de *Litsea cubeba*, le produit concurrence fortement l'essence de lemongrass dans tous les usages, notamment dans les fabrications d'ionones, de méthylionones ou de nérol.

S. K. Chow et B. F. Tu ([2]) ont indiqué pour caractères limites de l'huile essentielle : d^{15} 0,8925 à 0,9068; $[\alpha]_D$ + 5° à + 9°45'; n_D^{20} 1,4785 à 1,4864; produits oximables (en $C_{10}H_{16}O$) = 75 % au minimum dont, au plus, 5 % de non-citrals. Nous avons observé nous-mêmes sur un certain nombre de lots commerciaux : d^{20} 0,8832 à 0,8925; $[\alpha]_D$ — 0°,1 à + 6°,8; n_D^{20} 1,4812 à 1,4880; produits oximables (en $C_{10}H_{16}O$) = 77,8 à 85,5 %.

Nous avons appliqué à l'analyse de l'huile essentielle la chromatographie de partition vapeurs-liquide (CPVL) dans les mêmes conditions que dans l'analyse de l'essence de lemongrass ([3]). Les teneurs en citrals ainsi déterminées (73,0 à 81,0 %), ont été en moyenne de 3 à 5 % plus basses que les teneurs déduites de l'oximétrie. La proportion de citral *b* sur le total citral *a* + citral *b* a varié entre 0,33 et 0,39 pour 1. Elle est du même ordre que celle observée dans l'analyse des essences de lemongrass (0,31 à 0,34); cette constance peut avoir une signification d'ordre physiologique.

Les pics d'élution des citrals sont précédés par ceux du citronellal et de la méthylhepténone qui ont été identifiés en répétant la chromatographie sur l'essence additionnée de ces substances et aussi en recueillant les produits élués et les examinant par spectrographie infrarouge. Les teneurs des essences en citronellal varient entre 0,7 et 1,6 %, celles en méthylhepténone entre 2,3 et 3,1 %.

Deux constituants importants sont élués avant les substances carbonylées. Il s'agit de (—)-sabinène et de (+)-limonène, le limonène repré-

sentant 37 à 50 % de leur somme. Nous les avons étudiés à partir de fractions d'essence isolées par distillation et débarrassées de substances carbonylées par traitement par l'acétate de semicarbazide. Ce traitement nous a livré la semicarbazone de β-méthylhepténone F 136 à 137°, identifiée par le spectre d'absorption infrarouge. Les terpènes ont été séparés dans une colonne de distillation à bande tournante. Nous avons obtenu une fraction de (—)-sabinène, $[\alpha]_D^{20}$ — 53°,2 identique par son spectre infrarouge à une préparation isolée au cours de l'étude de l'huile essentielle de *Xanthoxylum rhetsa* D. C. [4], et une fraction de (+)-limonène $[\alpha]_D^{20}$ + 116°,4, donc à peu près optiquement pure [5], identique par son spectre infrarouge à une préparation de limonène isolée d'huile essentielle d'orange douce. De l'examen des spectres d'absorption infrarouge des dernières fractions distillées, nous avons pu conclure qu'elles renferment de l'α-terpinène et du *p*-cymène qui, d'après la CPVL, représentaient ensemble au plus 2 % des hydrocarbures. L'α-thuyène n'a été entrevu dans aucune des fractions intermédiaires.

On peut attribuer à une essence moyenne de fruit de *Litsea cubeba* la composition suivante : (+)-limonène, 6 %; (—)-sabinène, 7 %; méthylhepténone, 2,5 %; citronellal, 1 %; citrals, 80 % dont un peu plus d'un tiers de citral *b*.

Rappelons que Charabot et Laloue [6] n'ont pas extrait de citronellal au cours de l'étude de l'essence produite à Java, tandis qu'ils en ont trouvé 20 % dans l'essence d'écorce de la même origine. On admettra que le procédé analytique fort critiquable dont ils ont fait usage, leur a dissimulé des proportions de citronellal de l'ordre de 1 à 2 %. D'autre part, ces chimistes ont déduit de l'indice d'esters après acétylation de la fraction d'essence non aldéhydique, la présence de 19,4 % d'alcools (en $C_{10}H_{18}O$) dans l'essence elle-même et ils ont *supposé* qu'il pouvait s'agir de géraniol.

Nous sommes en droit d'admettre qu'une partie au moins des esters trouvés après acétylation avaient leur origine dans le sabinène contenu dans l'essence. Ce terpène est, en effet, aisément converti en un mélange d'esters comprenant notamment l'acétate du terpinène-1 ol-4 et le diacétate de terpine-1.4 [7].

En constatant qu'au (+)-sabinène correspond, par la (—)-sabinacétone, la (+)-cryptone, selon Short et Read [8], et qu'on a relié la (—)-cryptone au (—)-α-phellandrène [9] et donc à la (—)-pipéritone et au (—)-limonène [10], nous admettons que le (—)-sabinène et le (+)-limonène coexistant dans *Litsea cubeba* possèdent des configurations opposées. Remarquons que les deux terpènes contenus dans l'huile essentielle d'*Orthodon punctulatum* Kudo (Ohwi) [11]; de *Librocedrus Bidwillii* Hook. [12]; de *Pittosporum eugenioides* A. Cunn. sont de même signe et ce n'était que dans celle d'*Hyptis suavolens* Poit. [13] qu'on avait rencontré ensemble (—)-sabinène et (+)-limonène.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) C. Wehmer, *Die Pflanzenstoffe*, 2e éd., 1, p. 370 et suppl. p. 120, juin 1931 et 1935.

(2) S. K. Chow et B. F. Tu, *Essenoil News*, 1, no 2, 1958, p. 2.

(3) Y. R. Naves et A. Odermatt, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 300; Y. R. Naves, *The Indian Perfumer*, 2, 1959 (sous presse).

(4) Y. R. Naves et P. Ardizio, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. M 676.

(5) F. Richter et W. Wolff, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 63, 1930, p. 1724.

(6) E. Charabot et G. Laloue, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 350, et *Bull. Soc. Chim.*, [4], 3, 1908, p. 387.

(7) *Cf.* à ce sujet : R. Delaby et Y. Breugnot, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 42, 1935, p. 385; S. Sabetay, *Ann. Fals. Fr.*, 29, 1936, p. 225.

(8) A. G. Short et J. Read, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1415.

(9) A. S. Galloway, J. Dewar et J. Read, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1595.

(10) A. J. Birch, *Ann. Reports*, 47, 1950, p. 192.

(11) Y. Fujita, *J. Chem. Soc. Japan*, 62, 1941, p. 134.

(12) R. D. Batt et C. H. Hassell, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 1949, p. 359.

(13) C. L. Carter et W. V. Heazlewood, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 1949, p. 34.

ZOOLOGIE. — *Sur la présence d'une deuxième paire de membres vestigiaux au segment gonopodial des adultes de* Spirostreptidæ *(Myriapodes-Diplopodes)*. Note de M. **Jean-Marie Demange**, présentée par M. Louis Fage.

Au 7e segment, gonopodial, des *Spirostreptidæ*, la seconde paire de membres persiste chez l'adulte contrairement à ce qui était admis. La musculature inconnue jusqu'ici et la morphologie de ces vestiges prouvent indubitablement leur nature appendiculaire.

Le 7e segment du corps chez la plupart des Myriapodes Chilognathes adultes, ou tout au moins préadultes, porte deux paires d'appendices évoluant différemment au cours de la croissance. Deux cas se présentent selon que les deux paires ou une seule se modifient en organes copulateurs ou gonopodes.

Dans le premier cas, où les deux paires se transforment, c'est tantôt la 9e paire de pattes qui est modifiée en gonopodes, la 8e faisant fonction d'organes protecteurs (peltogonopodes), tantôt la 8e paire qui est gonopodes et la 9e organes de protection et de conservation du sperme (paragonopodes).

Le second cas, celui où une seule paire se transforme, nous intéresse plus particulièrement. C'est la 8e paire de membres qui fournit les gonopodes, la 9e étant complètement résorbée (*Spirostreptidæ*) ou conservant sa fonction ambulatoire (*Polydesmoidea*).

Nos connaissance sur le développement des membres du 7e segment du ♂ des *Spirostreptidæ* et *Odontopygidæ* au cours de la vie postembryonnaire sont dues à H. W. Brölemann [1].

La 8e paire de pattes ambulatoires, pendant les premiers âges, disparaît à l'époque du « réveil sexuel apparent » pour faire place à des bourgeons d'aspect informe. Ces bourgeons sont les ébauches des gonopodes qui ne feront que croître et se différencier au cours de développement.

Le sort de la 9e paire de pattes est différent. Elle demeure ambulatoire un certain temps, puis change de forme, régresse pour disparaître chez l'adulte ou subsister sous forme de vestiges.

Jusqu'ici, il a toujours été admis que les membres de la 9e paire de pattes *disparaissaient complètement chez l'adulte des Spirostreptidæ.* Quant au sternite, ou bien il disparaît ou peu s'en faut (*Spirostreptidæ*), ou bien il subsiste en se modifiant un peu (*Odontopygidæ*).

Nos recherches montrent, au contraire, que chez un certain nombre de *Spirostreptidæ* des vestiges de la 9e *paire de membres persistent chez l'adulte* sous différentes formes : îlots chitineux ou appendices reconnaissables. Ces formations sont encadrées d'invaginations trachéennes disposées très latéralement en avant desquelles se distingue un sternite bien caractérisé et chitinisé.

En général, les vestiges de membres sont placés au fond d'une dépression entourée d'un bourrelet qu'on peut assimiler à un coxite. Quant aux

poches trachéennes, elles sont semi-membraneuses, sclérifiées seulement au bord interne, prolongées ou non suivant les espèces par un long appendice, et à la pointe inférieure.

H. W. Brölemann (²) a signalé en 1926 de vagues sclérifications chez *Ophistreptus guineensis* Silv. et *O. digitulatus* (Karsch) *occiduus* Bröl. représentant un reste de sternite et des fentes de la membrane ou des invagnations, résidus de poches trachéennes. Il n'est fait par contre, aucune mention de traces de membres vrais tels que nous les avons observées et les formations étudiées n'ont rien de comparables avec celles dont nous parlons et qui sont particulièrement visibles et développées.

La dissection de cette région, constituée par la membrane reliant les gonopodes au bord antérieur du 8e segment, nous révèle, chez plusieurs espèces, une musculature puissante dont on retrouve les insertions sur les plages sclérifiées chitineuses, membres des pattes 9 et sur le bourrelet dominant celles-ci. Les indurations des poches trachéennes servent de support à d'autres muscles dont l'étude est en cours. Cette musculature, plus puissante que chez le préadulte, rappelle, dans ses grandes lignes, celle d'une patte copulatrice.

Les appendices du double segment gonopodial suivent donc une évolution semblable qui tend à les transformer en organes dont la fonction est différente de celle originelle. Ces transformations n'ont pas eu lieu en même temps et l'on constate, de ce fait, un décalage dans le temps dont le résultat est la formation d'un gonopode complet au segment antérieur et d'éléments appendiculaires en cours de modifications au segment postérieur. Celui-ci est donc en retard sur le précédent dont la croissance, en outre, est plus contractée.

On peut émettre l'hypothèse que la paire de pattes postérieures retrace, au ralenti, les modifications qu'a subies la paire antérieure qui avant de se transformer en gonopodes, disparaît brusquement lors du « réveil sexuel apparent ». Une nouvelle croissance faisant suite à une régression incomplète se manifeste par la présence d'une musculature plus puissante après la mue que chez le préadulte et de formations trachéennes et sternale mieux individualisées.

Quant à la destinée de cet organe, la musculature nous indique qu'elle pourrait être gonopodiale ou paragonopodiale, c'est pourquoi l'étude des pattes vestigiales et de la région environnante aussi bien chez l'adulte que chez l'immature peut nous aider à comprendre le mécanisme de la transformation des pattes ambulatoires en gonopodes.

(¹) H. W. BRÖLEMANN, *Voyage de Ch. Alluaud et R. Jeannel en Afrique orientale*, Lhomme, Paris, 1920, p. 65.

(²) H. W. BRÖLEMANN, *Arch. Zool. exp. gen.*, 65, 1926, p. 38 et 43.

[*Laboratoire de Zoologie (Vers et Crustacés) du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris.*]

PHYSIOLOGIE DE LA PHONATION. — *Étude expérimentale de l'impédance ramenée sur le larynx par le pavillon pharyngo-buccal et du mécanisme protecteur des cordes vocales qu'elle constitue pendant la phonation.* Note de M. **Raoul Husson**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Pendant la phonation, le pavillon pharyngo-buccal ramène sur le larynx une impédance qui élève la pression intra-glottique, et ainsi facilite les ouvertures rythmées de la glotte. Cette facilitation diminue les risques d'arrachement des fines insertions musculaires qui tapissent le ligament thyro-aryténoïdien inférieur.

1. Cuvier (1) ayant observé que, chez la plupart des voix incultes, le larynx s'élève avec la hauteur du son, estimait que la longueur du tube additionnel pharyngo-buccal commandait la hauteur du son dans le chant. Mais Helmholtz (2) fit plus tard remarquer que ce tube était trop *court* et trop *amorti* pour exercer sur le larynx une telle réaction. Dès 1932 cependant, des expériences diverses (3), puis des observations stroboscopiques (4), mirent en évidence l'existence effective d'une réaction exercée par le tube additionnel sur le comportement des cordes vocales dans la phonation. Ce comportement étant, à l'époque, assimilé à une vibration d'anches animées par le courant d'air, la réaction observée fut elle-même assimilée aux réactions périodiques de couplage découvertes et étudiées par Wien et Vogel (5) sur des tuyaux à anches auxquels on fait rendre un son de fréquence croissante. Cette interprétation, due à D. Weiss (3), paraissant raisonnable, avait été retenue par nous à l'époque (4).

2. Cette interprétation se trouve cependant détruite par l'ensemble des travaux récents qui ont établi que, dans la phonation, les cordes vocales ne « vibraient » nullement. Leurs soi-disant « vibrations » ne sont que des ouvertures brèves, rapides et rythmées de la glotte, chacune étant causée par la contraction « en phase » des fibrilles des thyro-aryténoïdiens internes qui, toutes comme Goerttler (6) l'a montré, viennent s'insérer en « dents de peigne » sur le bord libre des cordes vocales. Le fonctionnement du larynx est ainsi analogue à celui d'une sirène, qui débite de la pression sous-glottique dans le tube additionnel (7). La réaction exercée par le tube additionnel sur un tel mécanisme est donc sans aucun rapport avec celui décrit autrefois par Wien et Vogel.

Cette réaction est toutefois indéniable, car elle fut retrouvée en 1952 par Husson et Djian (8) sur des tomographies frontales de larynx en phonation. Lorsqu'elle croît, les tomographies révèlent une image ombrée intra-glottique qui s'élargit, traduisant une phase d'accolement qui est devenue plus brève et moins ferme.

Nous l'avons étudiée récemment par la méthode de Philippe Fabre (9), qui matérialise les ouvertures glottiques (même bouche fermée) sur un oscillographe cathodique par les modulations de l'impédance électrique

transversale du cou en haute fréquence qu'elles provoquent. Nous avons pu ainsi préciser à nouveau ses deux effets essentiels : *a.* une largeur et une durée de l'ouverture glottique légèrement accrues, et *b.* une durée de la phase d'écartement légèrement diminuée.

3. Un nouveau progrès dans l'analyse de ce phénomène a pu être fait par l'assimilation du tube additionnel, dans la phonation, à un *pavillon* au sens strict, attaqué à son entrée par la fourniture de pressions issue du larynx, et justiciable de la *Théorie de la propagation acoustique au sein des pavillons* d'Yves Rocard (1935) ([10]). Dans une telle systématisation, toute impédance ramenée sur le larynx par le pavillon, de quelque origine qu'elle soit, se traduit par une élévation de la pression intra-glottique au cours de l'éjection des bouffées d'air successives qui constituent le fonctionnement normal du larynx. Cette élévation de la pression intra-glottique explique sans difficulté tous les faits réactionnels observés.

4. En diminuant la constriction glottique et en favorisant le déclenchement de la phase d'écartement des cordes vocales au cours de chaque période, cette *impédance ramenée* constitue un *mécanisme protecteur* des cordes vocales d'un haut intérêt. Elle soulage les contractions rapides et rythmées qui ont pour effet de décoller à chaque période les cordes vocales, diminuant ainsi le risque d'arrachement des fines insertions des fibrilles des thyro-aryténoïdiens internes qui se trouvent sur le bord libre de celles-ci, arrachement qui paraît jouer un rôle de premier plan dans la genèse du nodule des chanteurs.

5. Il est, au surplus, remarquable que, lorsqu'un chanteur perçoit au niveau de son larynx les sensibilités proprioceptives caractéristiques d'un tonus d'accolement glottique trop élevé, des modifications réflexes de la posture de son pavillon pharyngo-buccal tendent à se produire, lesquelles ont toujours pour effet d'accroître l'impédance ramenée sur le larynx (rétrécissement de l'ouverture bucco-labiale, abaissement du voile, recul de la langue, etc.). La protection du comportement glottique se trouve ainsi assurée par une impédance accrue, qui réalise une sorte d'*homéostasie neuro-motrice* déclenchée sur la base de réflexes proprioceptifs.

(1) CUVIER, *Leçons d'Anatomie comparée*, Paris, 1807.
(2) HELMHOLTZ, *Die Lehre von den Tonempfindungen*, 5e éd., 1896.
(3) D. WEISS, *Z. H.-N.-Ohrenheilk.*, 30, n° 3, 1932.
(4) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1535.
(5) WIEN et VOGEL, *Ann. Physik.*, IV, 62, 1920.
(6) K. GOERTTLER, *Z. Anat. u. Entwicklungsgeschichte*, 115, 1950, p. 352-401.
(7) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1697.
(8) R. HUSSON et A. DJIAN, *J. Radiol. et Electrol.*, 33, nos 3-4, 1952, p. 127-135.
(9) PH. FABRE, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, nos 3-4, 1957, p. 66.
(10) Y. ROCARD, *Actual. scient. et indus.*, n° 222, Hermann, Paris, 1935; *Dynamique générale des vibrations*, Masson, Paris, 2e éd., 1953, p. 374 et suiv.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés enzymatiques du système* L-*aminoacide polymérasique d'*Escherichia coli. Note (*) de MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons décrit la méthode de préparation et quelques propriétés d'un système enzymatique qui incorpore des acides aminés radioactifs dans la fraction protéique et qu'en raison de ce fait nous avons appelé aminoacide polymérase ([1]), ([2]). La présente Note a pour objet de préciser la nature de l'acide aminé dans l'incorporation extractible par l'acide trichloracétique chaud (TCA) et par l'hydroxylamine que nous avons défini comme incorporation A.

Étude de l'incorporation en fonction de la concentration en polymérase. — Les figures 1 et 2 montrent que l'incorporation totale (A + B TCA non extractible) ainsi que l'incorporation B augmentent en fonction de la concentration de l'enzyme entre 0 et 60 mn, cette augmentation de l'incorporation s'amplifiant considérablement entre 60 et 180 mn pour les fortes concentrations de polymérase.

Additivité des incorporations individuelles d'acides aminés. — Le tableau suivant montre que l'incorporation de 11 acides aminés est additive et correspond à la somme des incorporations individuelles.

Additivité de l'incorporation par le système polymérasique.

Substrats en mμM/ml (n + 1).	Incorporation		Nombre des
	A + B.	B.	AA utilisés.
Méthionine DL (16,5)	96	44	1
» + L-thréonine (15)	160	-	2
» + phénylalanine (7,5)	1477	834	3
» + proline (12,6)	2185	-	4
» + isoleucine (11,2)	2584	-	5
» + leucine (11,2)	3018	1380	6
» + lysine (11,2)	3141	-	7
» + arginine (11,2)	3386	-	8
» + glycine (50)	3626	1716	9
» + valine (11,2)	3776	1830	10
» + tryptophane DL (500)	4009	-	11

Les acides aminés radioactifs utilisés sont uniformément marqués au ^{14}C à l'exception de la méthionine ^{35}S, la glycine $^{14}C_1$ et le tryptophane $^{14}C_3$. Les concentrations indiquées sur le tableau se réfèrent aux aminoacides radioactifs. La radioactivité spécifique est de 0,5 μC/ml des acides aminés uniformément marqués au ^{14}C, de 14 μC/μM pour la méthionine, de 3,5 μC/μM de glycine et de 2,5 μC/μM de L-tryptophane. Chaque système contient en concentration par millilitre : 0,01 ml de solution de AA préparée comme indiqué en ([5]) (solution équilibrée), 2 μM ATP, 1 μM Mg^{++}, 5 μM Mn^{++}, 50 μM TRIS, 1,5 mg de préparation de polymérase. Les systèmes constitués pour les figures 1 et 2 contiennent les mêmes constituants : sauf polymérase 0,415, 0,830 et 1,66 mg par millilitre et de la méthionine, ^{35}S 35 mμM. même activité spécifique et valine ^{14}C uniformément

marquée 25 mμM. En outre, pour la figure 3, le système contenait 200 μg RNAs de *E. coli* extrait au phénol, et 50 μg de sédiment 105 000 g. Aux points indiqués par les flèches, on a ajouté 25 fois la concentration de l'acide aminé radioactif en homologue ^{12}C. Les méthodes de prélèvement des échantillons radioactifs et de comptage sont identiques à ceux de (6).

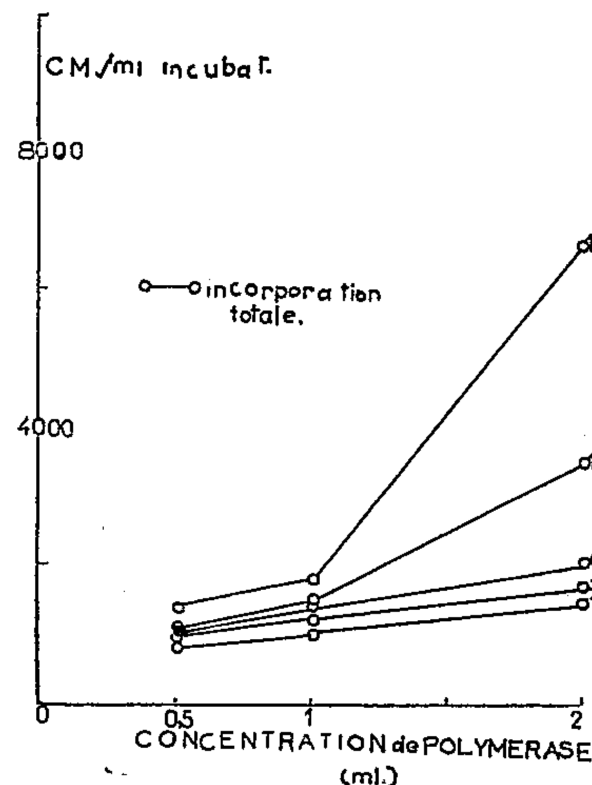


Fig. 1.

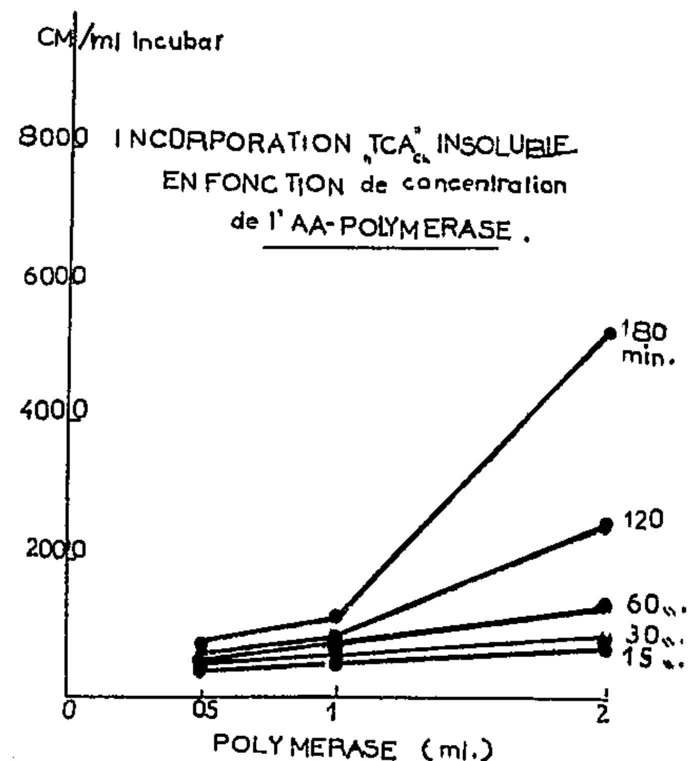


Fig. 2.

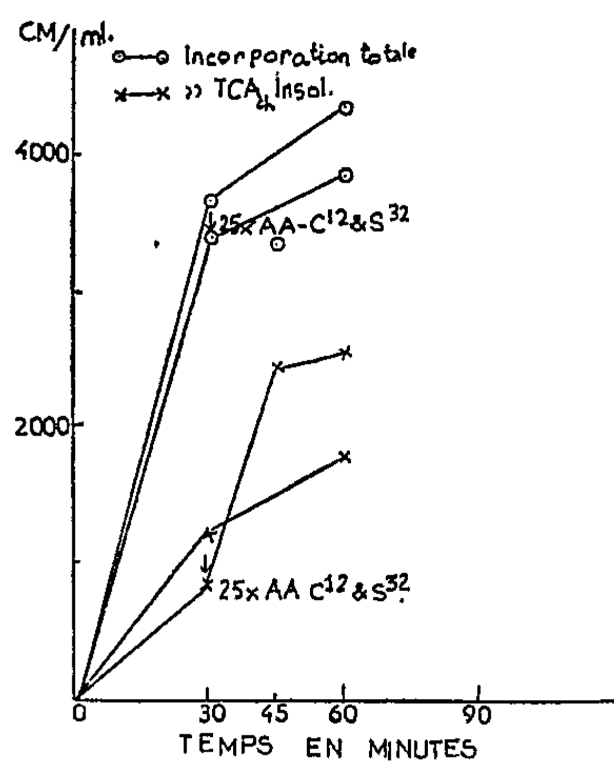


Fig. 3.

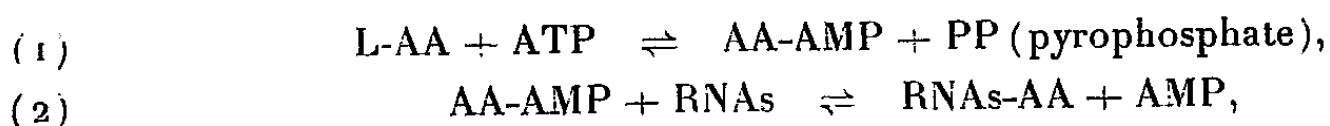
Nature de l'acide aminé correspondant à l'incorporation A. — Nous avons montré que le système aminoacide polymérasique accepte les acides aminés et les fixe (incorporation A) avant de les incorporer dans la fraction protéique (incorporation B). L'incorporation A, diffère du complexe acide ribonucléique soluble (RNAs-AA) chargé d'acides aminés, par son insensibilité à la ribonucléase RNase (3).

L'acide aminé en situation A ne peut pas être chassé par l'homologue non-radioactif (*fig.* 3). En effet, la figure 3 montre que les incorporations A et B ne peuvent pas être enlevées par addition de l'acide aminé homologue non radioactif à une concentration 25 fois supérieure à celle de l'acide aminé

radioactif. Comme la radioactivité correspondant à l'incorporation A peut être chassée par l'hydroxylamine il s'ensuit de cela que le substrat fixé en A est en quelque sorte un acide aminé activé.

Peut-on considérer l'aminoacide activé comme identique au complexe formé dans la réaction d'activation ?

L'acide aminé activé par la réaction de Hoagland ([4]) AA-AMP et fixé sur le RNAs suivant ces deux réactions :



(1) L-AA + ATP $\rightleftharpoons$ AA-AMP + PP (pyrophosphate),

(2) AA-AMP + RNAs $\rightleftharpoons$ RNAs-AA + AMP,

a ceci de commun avec l'incorporation A dans notre système, de ne pas s'échanger avec l'acide aminé libre et d'être extractible par l'hydroxylmine. Cependant, étant donné que notre système polymérasique est incapable de transférer les acides aminés sur le RNAs suivant ces deux réactions et que les stimulations des incorporations A et B observées et relatées précédemment ([1]) et ([2]) par le RNAs n'interviennent qu'après des intervalles relativement longs et selon une cinétique différente de la réaction (2), il s'en suit que l'incorporation A doit obligatoirement être différente de « AA-AMP ». Néanmoins l'incorporation A doit pouvoir s'échanger avec les produits des réactions (1) et (2), car le système polymérasique peut collaborer avec les enzymes sédimentables ou non des fractions 105 000 g.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1438.

(2) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1867.

(3) M. B. Hoagland et P. C. Zamecnick, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 197.

(4) M. B. Hoagland, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 288.

(5) B. Nisman, *Biochim. Biophys. Acta.*, 38, 1959, p. 18.

(6) B. Nisman, M.-L. Hirsch et A.-M. Bernard, *Ann. Inst. Past.*, 95, 1958, p. 615.

PHARMACODYNAMIE. — *Essai de traitement de la contamination par le strontium radioactif à l'aide du rhodizonate de potassium.* Note (*) de M. **Georges Michon** et Mlle **Marie-Josèphe Guilloux**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le rhodizonate de potassium, par administration buccale, est susceptible de bloquer l'absorption digestive du ^{90}Sr chez le Rat. Le squelette des rats traités présente une radioactivité variant de 25 à 50 % de celle du squelette des témoins.

L'échec des méthodes classiques de traitement de contamination interne par le strontium est dû à la présence de calcium pour lequel les substances utilisées ont une grande affinité. On ne peut espérer résoudre ce problème qu'en utilisant une substance qui réagisse spécifiquement avec le strontium. Le rhodizonate de potassium, utilisé en Chimie analytique ([1]), ([2]) forme des précipités avec le baryum et le strontium, alors qu'il ne précipite pas le calcium. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de son action *in vivo* dans le cas de l'ingestion du ^{90}Sr.

Dans un premier type d'expérience nous avons vérifié que le rhodizonate de potassium était capable de freiner le passage du ^{90}Sr à travers la muqueuse intestinale en enregistrant la radioactivité du sang circulant par la méthode précédemment décrite ([3]).

La figure montre l'évolution de la radioactivité sanguine chez le témoin et chez l'animal traité. Il apparaît clairement que le rhodizonate arrête rapidement le passage puisque, 5 à 10 mn après son administration, la radioactivité du sang diminue. Il ne s'agit cependant pas d'un blocage complet car le sang ne s'épure que lentement, beaucoup moins vite qu'après une injection intra-artérielle de ^{90}Sr.

La deuxième technique utilisée ([4]) permet de faire le bilan de la fixation du strontium dans l'organisme du Rat après ingestion et traitement par le rhodizonate administré de différentes manières.

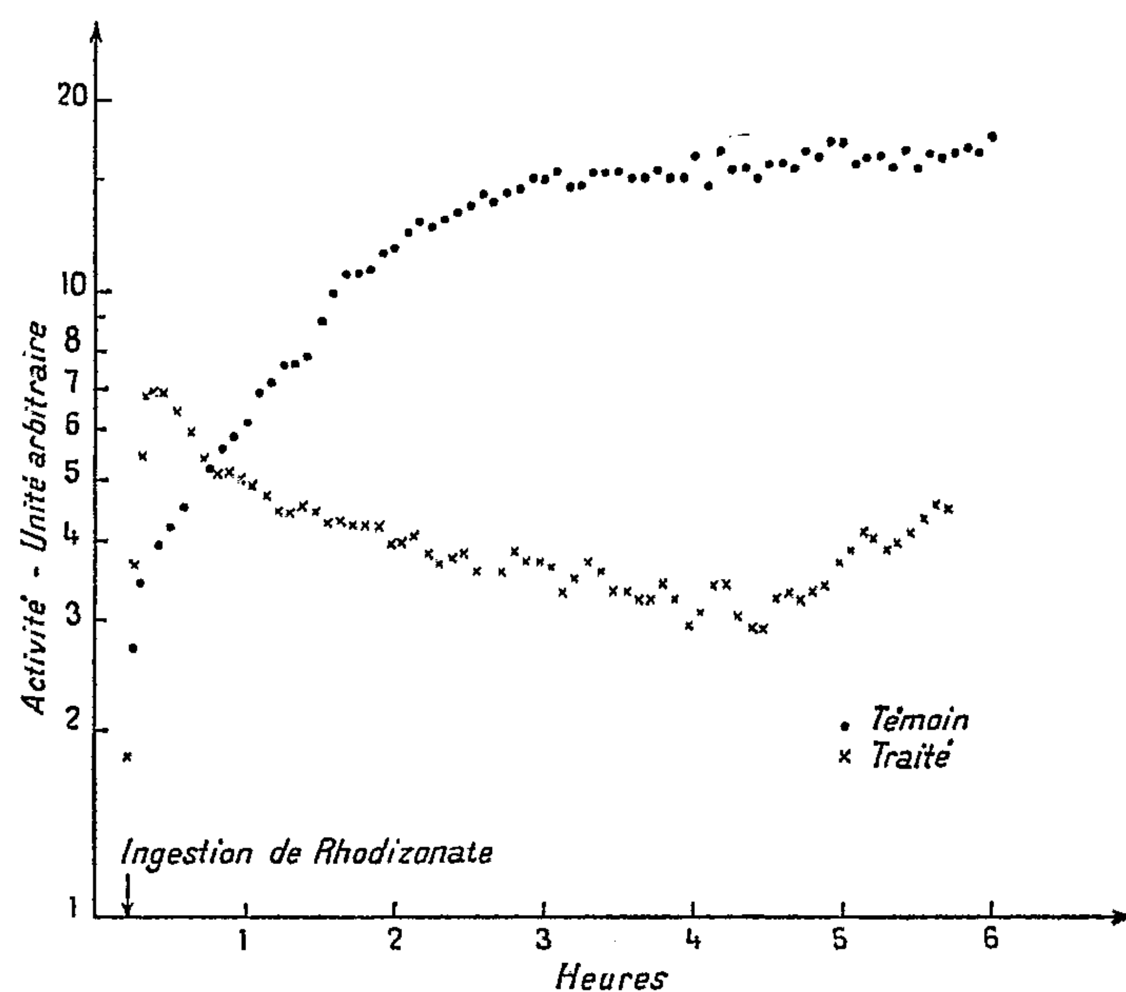
Dans tous les cas, les rats reçoivent 0,4 ml d'une solution de $^{90}SrCl_2$ sans entraîneur d'activité 1 μ C/ml par la voie buccale et le premier traitement a lieu 15 mn après cette ingestion. Le détail des traitements est donné dans le tableau ci-dessous. La durée des expériences est de 12 jours. Malgré les quantités importantes administrées, nous n'avons constaté aucun symptôme toxique.

Sauf en ce qui concerne le dernier groupe de rats, l'administration de rhodizonate a diminué la fixation du ^{90}Sr sur le squelette qu'il s'agisse de mâles ou de femelles, de rats adultes ou de rats terminant leur croissance.

L'examen des éliminations urinaires après 24 h et 8 jours ne permet pas de conclure à une augmentation de celles-ci.

Nous ne confirmons pas les résultats obtenus par Lindenbaum et ses collaborateurs ([5]). Ceci tient sans doute aux conditions expérimentales

différentes, administration du rhodizonate avant le strontium, administration intraveineuse de ce dernier. Cependant l'examen des courbes



Évolution de la radioactivité sanguine.

d'élimination montre une modification légère de la pente qui peut laisser présager une modification du métabolisme du strontium, mais il nous semble encore hasardeux de conclure positivement.

Animaux.				% de l'activité administrée retrouvé dans		
Nombre.	Age (mois).	Sexe.	Nature du traitement.	Squelette.	Urine 24 h.	Urine 8 jours.
5.....	10	♂	Témoins	12,5	3,5	4,5
5.....	10	♂	65 mg de rhodizonate per os	6,4	4,9	6,4
5.....	10	♂	65 mg de rhodizonate per os, puis 90 mg de rhodizonate en 5 injections intramusculaires réparties sur 4 jours	5,7	3,2	4,5
4.....	10	♂	120 mg de rhodizonate en 6 injections intrapéritonéales réparties sur 4 jours	9,4	1,51	2,46
5.....	9	♀	Témoins	12,5	4,5	8
4.....	9	♀	200 mg de rhodizonate per os en 3 fois le premier jour, puis 400 mg en 6 administrations per os réparties en 3 jours	6,4	1,5	3,3
5.....	5	♂	Témoins	12,5	0,9	2,5
4.....	5	♂	600 mg de rhodizonate per os en 10 administrations réparties sur 4 jours	4,1	0,5	3,7
5.....	5	♂	750 mg de rhodizonate per os en 10 administrations réparties sur 4 jours	9	1,7	3,5
5.....	5	♂	160 mg de rhodizonate en 8 injections intrapéritonéales réparties sur 5 jours	24	1	3,3

En conclusion, administré suffisamment tôt, le rhodizonate diminue de façon notable l'absorption digestive du strontium et accélère peut-être légèrement son élimination. Il en résulte de toute façon une diminution importante de sa fixation sur le squelette.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) C. DUVAL, *Traité de microanalyse minérale,* Presses scientifiques internationales, Paris, 1954.

(2) H. V. WEISS et W. H. SHIPMAN, *Anal. Chem.,* 29, nº 12, 1957, p. 1764-1766.

(3) G. MICHON, *Comptes rendus,* 247, 1958, p. 1789.

(4) M. J. GUILLOUX et G. MICHON, *Étude de la cinétique de l'élimination du strontium chez le Rat,* Rapport C. E. A., nº 767, février 1958.

(5) A. LINDENBAUM, M. W. ROSENTHAL et J. F. FRIED, Semianual Report January-June 1957, Biological and Medical Research Division Argonne, National Laboratory, ANL 5732.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la présence d'antitoxine staphylococcique et sur l'absence d'antistreptolysine d'origine naturelle dans les sérums de porcs.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et **Henry Richou**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans un Mémoire antérieur [1], nous avons rapporté les résultats que nous avions obtenus en recherchant, dans des sérums humains et animaux, la présence de l'antistreptolysine et de l'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle.

Chez l'Homme, chez le Cheval, chez les Bovins et chez les Ovins, nous avons trouvé des taux relativement élevés d'antistreptolysine; chez la majorité des lapins, au contraire, le titre d'antistreptolysine demeure inférieur à 10 unités, résultats concordant dans l'ensemble avec ceux obtenus par divers auteurs [2]. Pour tous ces sérums, nous avions constaté qu'il n'y avait aucun rapport entre le degré de l'immunité antistreptococcique et celui de l'immunité antistaphylococcique.

Afin de compléter ces premiers résultats, nous avons évalué comparativement l'antistreptolysine et l'antitoxine staphylococcique pouvant exister, en dehors de toute immunisation artificielle, dans les sérums sanguins de 24 porcs.

Pour le titrage de l'antitoxine staphylococcique, nous avons utilisé la méthode hémolytique [3] et pour celui de l'antistreptolysine une méthode calquée, à quelques détails près, sur la méthode précédente [4] :

1	sérum	titrait	0,1	unité	d'antitoxine staphylococcique;
1	sérum	titrait	+ 0,2–0,5	unité	d'antitoxine staphylococcique;
4	sérums	titraient	+ 0,5– 1	unité	d'antitoxine staphylococcique;
5	»	»	+ 1– 3	unités	» »
5	»	»	+ 3– 5	»	» »
2	»	»	+ 5– 7	»	» »
1	»	»	+ 7–10	»	» »
1	»	»	+ 15–20	»	» »
3	»	»	+ 20–30	»	» »
1	»	»	+ 30	»	» »

alors que tous avaient un titre d'antistreptolysine inférieur à 10 unités.

Ces résultats confirment ceux enregistrés par W. Köhler et H. Mochmann [5] qui ont constaté, dans tous les sérums de porcs par eux examinés, des taux d'antistreptolysine inférieurs à 22 unités.

Il semble donc que les porcs n'acquièrent que difficilement l'immunité antistreptococcique d'origine naturelle, alors qu'au contraire, ils s'immunisent parfaitement contre le staphylocoque [6], l'antitoxine staphylococcique atteignant dans leurs sérums des taux particulièrement élevés,

pouvant même dépasser 30 unités, titres exceptionnels chez l'Homme et chez les autres espèces animales.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus, d'une part chez le Lapin qui lui n'acquiert que difficilement l'immunité antistreptococcique et l'immunité antistaphylococcique et, d'autre part, chez le Cheval et les Bovidés qui peuvent recéler, à la fois, dans leurs sérums l'antitoxine staphylococcique et l'antistreptolysine à des taux relativement élevés.

Comme nous l'avons constaté à maintes reprises, avec G. Ramon [7], dès nos premières recherches sur l'immunité naturellement acquise, il n'y a aucun rapport entre le degré des différentes immunités antitoxiques (antistaphylococcique, antidiphtérique, antitétanique, anti-Preiz-Nocard) que l'homme ou l'animal peuvent acquérir en dehors de toute immunisation artificielle.

(1) R. Richou, Cl. Quinchon et H. Richou, *Revue d'Immunologie*, 22, 1958.

(2) *Voir*, à ce propos : F. Scheiffarth et E. W. Todd, *J. Path. a Bact.*, 39, 1939, p. 45; F. Scheiffarth, F. Legler et G. Berg, *Z. ges. exp. Med.*, 120, 1953, p. 558; C. V. Smythe et T. N. Harris, *J. Immunol.*, 38, 1940, p. 283; E. W. Todd, *J. Path. a Bact.*, 47, 1938, p. 423; H. S. Schultze, G. Schwick et H. Vasters, *Arztl. Wrchr.*, 9, 1954, p. 324.

(3) G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 14, 1950, p. 161.

(4) R. Richou et H. Richou, *Revue d'Immunologie*, 22, 1958, p. 146.

(5) W. Köhler et H. Mochmann, *Zentralblatt f. Bakteriologie Orig.*, 173, 1958, p. 58.

(6) G. Ramon, R. Richou et J. Descazeaux, *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 170; *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401.

(7) G. Ramon, R. Richou et J. Descazeaux, *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 170; *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 19 janvier 1959.)

Note présentée le 12 janvier 1959, de MM. *Henri Heslot* et *Robert Ferrary*, Obtention expérimentale d'un autotétraploïde aberrant (*Triticum timonovum*) à partir de *Triticum timopheevi* Zhuk :

Page 452, dans le titre, *au lieu de* MM. HENRI HESLOT et RAYMOND FERRARY, *lire* MM. HENRI HESLOT et ROBERT FERRARY.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

LUMINESCENCE MOLÉCULAIRE. — *Étude des transferts d'activation dans les cristaux moléculaires, à partir des fluorescences retardées des impuretés en solution solide.* Note (*) de MM. **Auguste Rousset, Robert Lochet, Robert Lacueille** et **Yves Meyer.**

Dans les cristaux moléculaires renfermant des impuretés fluorescentes sous forme de solution solide, la luminescence due aux transferts d'activation est une fluorescence retardée qu'on peut analyser indépendamment des fluorescences directes, grâce au phosphoroscope.

1. Si avec les raies ultraviolettes du mercure (366 mμ) on éclaire des cristaux d'anthracène renfermant du naphtacène en proportions croissantes, la fluorescence passe graduellement du bleu au vert : l'intensité de la fluorescence bleue due à l'anthracène diminue donc pendant que celle de la fluorescence verte due au naphtacène augmente. C'est la mesure du rendement de ces deux émissions (ou rapport de l'intensité observée à l'absorption calculée) qui a suggéré à E. J. Bowen ([1]) l'hypothèse du transfert de l'énergie d'excitation : la raie 366 mμ est absorbée par les molécules d'anthracène, mais l'énergie d'excitation est transférée de proche en proche jusqu'aux molécules de naphtacène, qui sont alors excitées et fluorescent; ainsi s'expliquerait l'accroissement d'intensité de la fluorescence verte aux dépens de la fluorescence bleue. Ce transfert, spécifique de l'état cristallin, disparaît en solution liquide.

G. T. Wright ([2]) a vérifié que le domaine de concentration où l'on peut observer une véritable solution solide de ces cristaux non isomorphes est extrêmement réduit : c'est ainsi qu'au cours d'une lente cristallisation, un monocristal de naphtalène éjecte dans le liquide les molécules d'anthracène dès que leur titre atteint 5.10^{-7}. C'est pourquoi les mesures de E. J. Bowen se rapportent non à des solutions solides mais à des mélanges de cristaux des deux constituants et l'excitation directe de la fluorescence

de l'impureté suffit à expliquer la variation de couleur de la luminescence du mélange.

2. Si l'on place entre les disques d'un phosphoroscope un monocristal de naphtalène renfermant de l'anthracène en solution solide [3] ($c \simeq 10^{-6}$) et si on l'éclaire par l'ensemble des raies du mercure, on s'aperçoit que la fluorescence bleue qui s'étendait à tout le cristal disparaît complètement sauf au voisinage immédiat de la face d'entrée du faisceau incident, c'est-à-dire dans la seule région du cristal atteinte par les radiations ultraviolettes qui sont fortement absorbées par le naphtalène. *Cette expérience démontre que la fluorescence de l'anthracène due au transfert d'activation est une fluorescence retardée.*

Ainsi notre phosphoroscope élimine complètement les fluorescences directes du naphtalène et de l'anthracène dont les durées de vie sont de l'ordre de 10^{-8}, tandis qu'il nous permet l'étude des fluorescences retardées qui persistent au moins 10^{-3} s après la fin de l'excitation. De plus, grâce au phosphoroscope, nous avons pu étudier nos mélanges (anthracène + naphtacène, naphtalène + anthracène) sous forme de poudres cristallines finement broyées sans utiliser un système d'écrans complémentaires qui aurait fortement diminué l'efficacité de notre montage.

3. Grâce à un spectrographe très lumineux et à une puissante excitation, des poses de 10 s ont suffi pour photographier le spectre de la fluorescence retardée de la plupart des mélanges.

A de l'anthracène fondu titrant moins de 10^{-8} de naphtacène, nous avons ajouté du naphtacène de façon à obtenir des mélanges dont les titres varient de 10^{-7} à 10^{-1}. Après solidification, ces mélanges sont réduits à l'état de poudre; éclairés en lumière de Wood, ils émettent une fluorescence bleue tant qu'on a affaire à une solution solide ($c \leqq 10^{-6}$); leur fluorescence verdit rapidement aux concentrations plus élevées.

Dans le cas des solutions solides, la composition spectrale de la fluorescence retardée issue du phosphoroscope, est toute différente de celle de la fluorescence directe. Sur la figure 1 *a*, on voit que pour $c = 10^{-8}$ les bandes vertes du naphtacène (5 000, 5 330 et 5 700 Å) l'emportent largement en intensité sur celles de l'anthracène (4 260 et 4 450 Å); la fluorescence retardée de l'anthracène ne disparaît que pour $c \geqq 10^{-6}$, mais sa disparition peut être attribuée à l'absorption par l'excès de naphtacène cristallisé et non dissous. Cette absorption agit également sur la fluorescence retardée du naphtacène puisqu'à partir de $c = 10^{-5}$ le rapport d'intensité des bandes 5 000-5 330 Å apparaît modifié et même inversé pour $c = 10^{-4}$ (*fig.* 1 *b*). Pour $c = 10^{-2}$, seule subsiste la raie de plus grande longueur d'onde (*fig.* 1 *c*).

Quand on passe de $c = 10^{-8}$ *à* $c = 10^{-6}$ *l'intensité de la fluorescence retardée du naphtacène est multipliée seulement par* 6.

Le naphtacène cristallisé en excès qui, d'une part absorbe une partie de l'excitation et de la fluorescence due aux transferts anthracène-naphta-

cène et, d'autre part, ajoute sa fluorescence retardée due aux transferts naphtacène-naphtacène, ne permet pas de poursuivre cette étude de la variation de l'intensité des transferts anthracène-naphtacène pour des titres supérieurs à 10^{-6} (où d'ailleurs le véritable titre de la solution solide resterait à déterminer). Sur les spectres de la luminescence retardée de l'anthracène dans le naphtalène, on observe que lorsque le titre est supérieur à 10^{-5}, la structure des bandes de l'anthracène s'estompe; c'est que les bandes de fluorescence de l'anthracène non dissous, décalées d'environ 100 Å vers le rouge par rapport à celle de l'anthracène en solution

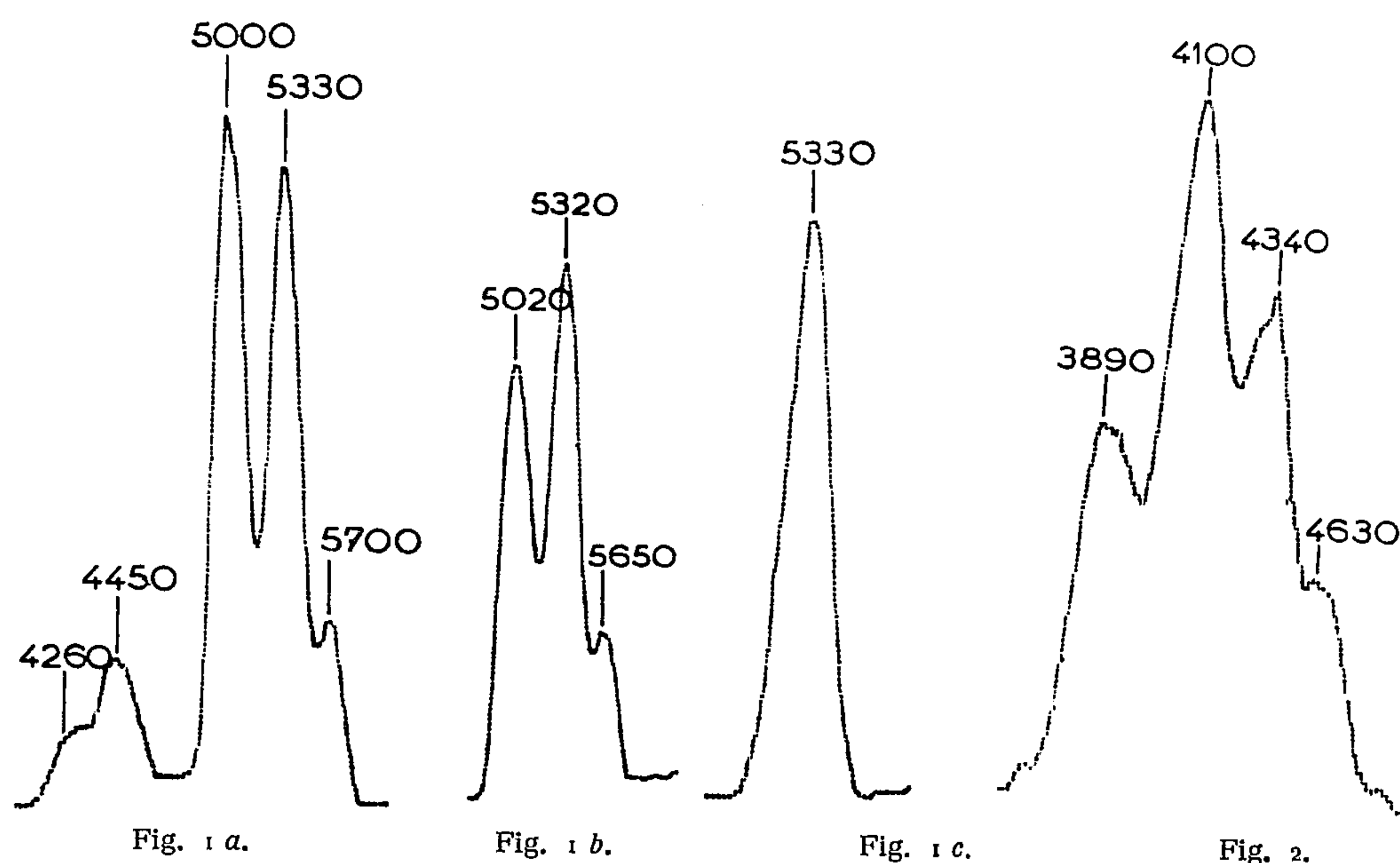


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*. Fig. 2.

solide prennent une plus grande importance; pour $c = 10^{-3}$, la structure réapparaît mais c'est celle des bandes de grandes fréquences du cristal, comme sur la figure 1 *a*, et non plus celle des bandes de l'anthracène dissous de la figure 2 obtenues avec le mélange le moins riche en anthracène ($c \simeq 10^{-6}$).

4. Notre phosphoroscope ne nous a pas permis des mesures très précises sur la décroissance avec le temps de la fluorescence retardée, dans le domaine de la milliseconde où cette fluorescence est encore relativement intense. En faisant varier le retard Δt de l'observation sur l'excitation, nous avons pu mesurer des intensités moyennes relatives I_m correspondant à des durées d'observation de + et — 3.10^{-3} s autour du retard moyen Δt :

Δt (10^{-3} s)	1,1	1,7	2,3	2,9
I_m (relatives)	100	30	6	2

Ces mesures se rapportent aux cristaux les plus « purs » (10^{-8} de naphtacène ou 10^{-6} d'anthracène). La même courbe $I_m = f(\Delta t)$ a été sensi-

blement obtenue pour l'anthracène pur cristallisé ou dissous dans l'anthracène, et pour le naphtacène dissous dans l'anthracène. Elle a la même allure que celle relative au naphtalène pur publiée par N. W. Blake et D. S. Mc Clure ([4]). H. Sponer, Y. Kanda et L. A. Blackwell ([5]) indiquent également une « durée de vie » supérieure à 10^{-3} s pour le naphtalène pur à 4° K.

De nouvelles mesures à des températures et à des concentrations différentes sont encore nécessaires avant que nous puissions préciser la loi de décroissance et en déduire le mécanisme du transfert d'excitation à travers le cristal : exciton, fluorescence sensibilisée, déplacements et pièges d'électrons comme le suggère la photoconductivité de ces cristaux. Mais déjà nos mesures infirment la théorie du « photon » de J. B. Birks ([6]), c'est-à-dire l'hypothèse où la fluorescence est d'abord excitée dans les molécules les plus nombreuses (anthracène), puis absorbée par les molécules de l'impureté (naphtacène), où elle produit l'excitation et donc la fluorescence; en effet, dans cette hypothèse, aucun retard appréciable n'est à prévoir entre les fluorescences directes et celles dues aux transferts d'activation.

(*) Séance du 1er avril 1959.

([1]) E. J. Bowen, *Nature*, 142, 1938, p. 1081; E. J. Bowen, E. Mickiewics et F. W. Smith, *Proc. Phys. Soc. London*, A, 62, 1949, p. 26.

([2]) G. T. Wright, *Proc. Phys. Soc. London*, A, 66, 1953, p. 777.

([3]) Grâce à ce monocristal (2 × 1,5 × 1 cm) M. Pointeau (D. E. S., Bordeaux, 1942) a pu démontrer que l'oscillateur de fluorescence de l'anthracène est l'axe transverse de la molécule plane si l'on suppose que les molécules de l'impureté sont orientées parallèlement à celles du naphtalène. Il s'agit bien là d'une solution solide d'anthracène dans le naphtalène.

([4]) N. W. Blake et D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 722.

([5]) H. Sponer, Y. Kanda et L. A. Blackwell, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 721.

([6]) J. B. Birks, *Scintillation Counters*, Pergamon Press Ltd, London, 1954; on trouvera au chapitre 6 (Organic crystalline phosphors) un exposé très complet des travaux de E. J. Bowen, J. B. Birks et de leurs collaborateurs et des théories de l'exciton et du photon appliquées aux cristaux aromatiques.

ZOOLOGIE. — *Les sacs gazeux du Protoptère et la phylogénie des poumons.* Note (*) de MM. **Paul Brien** et **Jean Bouillon**.

Une étude récente de jeunes alevins de *Protopterus dolloï* ([2]) nous a permis de vérifier les observations de J. G. Kerr ([6]) : les deux sacs gazeux ont une origine unique médio-ventrale pharyngienne. Cette ébauche se dédouble ensuite pendant sa croissance. Mais, par suite de l'inflexion de l'ébauche œsophagienne qui descend vers la gauche pour se confondre avec le massif endoblastique vitellin, l'appareil pulmonaire est déporté vers la droite puis se trouve nécessairement placé dorsalement au tube digestif. Les deux poumons s'étendent, dès lors parallèlement, côte à côte et symétriquement sur toute l'étendue du tronc. Il n'y a ni enroulement ni torsion, contrairement à ce qu'avait décrit J. G. Kerr.

Des stades plus précoces, fixés peu après l'éclosion de la gaine de l'œuf, précisent ces constatations. La première ébauche pulmonaire médio-ventrale pharyngienne est massive comme le sont le pharynx, les sacs branchiaux et l'œsophage. Elle se creuse ensuite en une cavité close, s'allonge caudalement pour se bifurquer par pincement de ses extrémités distales. La glotte apparaîtra plus tard quand la cavité pharyngienne sera ouverte mais avant que les fentes branchiales ne soient percées. L'ébauche unique ou dédoublée se trouve, dès son apparition et pendant sa croissance, dans un manchon mésentérique dorsal la rattachant à la chorde. Dans ce manchon unique, les deux sacs pulmonaires s'allongent côte à côte, symétriques et parallèles, si bien que la dissection de ces jeunes stades ne révèle, à l'emplacement des poumons, qu'un seul organe médio-dorsal. Cette disposition dans un revêtement mésentérique dorsal est celle de la vessie natatoire et confirme la conclusion précédente : les sacs pulmonaires du Protoptère résultent du dédoublement secondaire de la vessie natatoire propre aux Poissons Ostéoptérygiens ([2]).

Or, le *Néocératodus*, le plus ancien, morphologiquement et éthologiquement le plus primitif des *Dipneustes*, ne possède qu'un seul sac pulmonaire d'origine médio-ventrale pharyngienne, mais s'étendant dorsalement par rapport au tube digestif. D'autre part, Millot et Anthony ([7]) ont montré, chez *Latimeria chalumnæ*, le reste d'un poumon représenté par un tube médio-ventral à son origine qui se situe dorsalement dans un manchon conjonctivo-adipeux. On peut donc concevoir que dans le groupe des Crossoptérygiens — souche des *Dipneustes* — il n'existe qu'un sac unique, rattaché ventralement au pharynx postérieur, pulmonaire par sa structure et sa fonction. Ce sac est la vessie natatoire des *Actinoptérygiens* qui, subissant une évolution régressive, devient exclusivement dorsale, perd progressivement sa fonction respiratoire pour être « hydrostatique », présente un développement de plus en plus retardé, tandis que son attache

œsophagienne est de plus en plus reculée pour devenir gastrique et disparaître finalement.

Par contre, lorsque s'accentue son usage à la respiration aérienne, elle peut se dédoubler comme cela s'est produit chez les *Polypteridæ* et les *Lepidosirenidæ*. Rappelons que l'homologie des sacs pulmonaires de *Polypteridæ* et du *Lepidoserinidæ* est unanimement admise [(1) et (4)].

Les Stégocéphales sont issus, eux aussi, des Crossoptérygiens. Les embryologistes actuels reconnaissent que l'appareil pulmonaire des Tétrapodes, contrairement à ce que déclarait A. Greil (5), procède d'une seule ébauche médio-ventrale formée par inflexion de la paroi pharyngienne (3). Cependant, bon nombre de Traités d'Anatomie et d'Embryologie comparées, homologuent les poumons à une paire de poches branchiales pharyngiennes, les considérant issus en principe d'une paire d'évaginations branchiales postérieures ou réapparues dans la région postérieure du pharynx.

Cette interprétation, très ancienne il est vrai, trouve sa justification notamment dans les observations de A. Weber (9) appuyées par Makuschok (8) dont les dessins sont si souvent reproduits, et où l'on voit que les poumons d'Amphibiens se formeraient à partir d'ébauches paires des parois latérales du pharynx postérieur assimilables aux derniers sacs branchiaux pharyngiens.

L'examen de jeunes *Axolotls* au stade représenté par les figures 37 à 41 du tableau de Harrisson, nous montre, au contraire et sans conteste, l'origine unique, médio-ventrale de l'appareil pulmonaire par inflexion du plancher pharyngien au niveau de la dernière paire de poches branchiales.

Cette formation embryonnaire est étonnamment superposable à celle des sacs gazeux d'une larve de Protoptère. Ici comme là, l'ébauche d'abord unique se dédouble en deux sacs au cours de sa croissance. L'organogénèse se distingue cependant dans ces deux groupes en corrélation avec des facteurs topographiques contingents.

Lorsque l'inflexion pulmonaire apparaît, chez l'Axolotl, la cavité pharyngienne est creusée. Elle se produit donc plus tardivement à cet égard que chez le Protoptère. Par contre, une accélération se manifeste en ce qui concerne la glotte, car celle-ci est immédiatement ouverte chez l'Axolotl. D'autre part, l'œsophage déprimé transversalement reste médian. Il en résulte que le sac pulmonaire unique est coincé entre l'œsophage et la volumineuse ébauche hépatique ventrale. Il ne peut se dilater qu'en se déprimant. Il s'étire, se pince ensuite en deux sacs pulmonaires qui, en s'allongeant, sont rejetés latéralement. Ils s'écartent pour contourner l'œsophage, et se situent finalement dorsalement par rapport à celui-ci, comme le font les sacs gazeux des *Polyptères*. Chez les *Dipneustes*, c'est tout l'appareil pulmonaire dédoublé qui glisse à droite de l'œsophage.

La formation des poumons chez les Amphibiens ne présente donc rien de commun avec celle des sacs branchiaux. Les poumons apparaissent plus

précocement. Ils se constituent comme ceux du Protoptère et s'homologuent ainsi à la vessie gazeuse des *Ostéoptérygiens*.

Poumons de Protoptères, poumons d'Amphibiens sont des formations secondaires, convergentes, en liaison avec le renforcement de la respiration aérienne. Étrangers aux sacs branchiaux pharyngiens, ils sont apparus indépendamment chez les Polyptères, les Dipneustes et les Tétrapodes, à des moments différents et très éloignés au cours de l'histoire zoologique; mais ils prennent leur origine à partir d'un même organe : la vessie pulmonoïde des Crossoptérygiens. Il n'est donc point étonnant qu'ils aient la même irrigation, la même innervation, et qu'ils acquièrent la même histologie alvéolaire dans les cas où ils se sont développés [Gérard (4)].

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) L. Bertin, *Traité de Zoologie P.-P. Grassé*, 13, 1958.
(2) P. Brien et J. Bouillon, *Ann. Mus. Congo Tervuren*, 1959.
(3) A. Dalcq et J. Pasteels, *Traité de Zoologie P.-P. Grassé*, 12, 1954.
(4) P. Gérard, *Arch. Biol.*, 62, 1931.
(5) A. Greil, *Anat. Anz.*, 26, 1905.
(6) G. Kerr, *Quart. J. micro. Sc.*, 54, 1910.
(7) J. Millot et J. Anthony, *Traité de Zoologie P.-P. Grassé*, 13, 1958.
(8) M. Makuschok, *Anat. Anz.*, 39, 1911.
(9) A. Weber, *Arch. micr. Anat.*, 5, 1903.

M. **Roger Heim** dépose sur le bureau de l'Académie l'Ouvrage intitulé : *Les Champignons hallucinogènes du Mexique. Études ethnologiques, taxinomiques, biologiques, physiologiques et chimiques*, qu'il vient de publier en collaboration avec M. R. Gordon Wasson, et avec le concours, pour plusieurs chapitres, de Albert Hofmann, Roger Cailleux, Aurelio Cerletti, Arthur Brack, Hans Kobel, Jean Delay, Pierre Pichot, Thérèse Lemperière, Pierre-J. Nicolas-Charles.

M. **Johan Arvid Hedvall** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Einführung in die Festkörperchemie.*

DÉSIGNATIONS.

M. **Georges Poivilliers** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Saint-Malo, du 3 au 5 juillet 1959, à l'occasion du 200e anniversaire de la mort de **Maupertuis**.

M. **René Fabre** est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Genève, du 3 au 6 juin 1959, à l'occasion du **IVe Centenaire de l'Université**.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 22 juillet 1957 et enregistré sous le nº 13.694, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section d'Économie rurale.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean Lecomte** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Eugène Darmois.*

L'Académie est informée :

— des Cérémonies organisées du 14 au 17 mai 1959 à l'occasion du 40e anniversaire de la fondation de l'**Université d'Agriculture et de Sylviculture de Brno** (Tchécoslovaquie);

— des **Assises nationales de la Recherche, de la Technique et de l'Industrie**, qui se tiendront à Saint-Étienne, du 1er au 4 mai 1959;

— des **Journées annuelles 1959 de la Dechema**, 19e manifestation de la Fédération européenne du Génie chimique, qui auront lieu à Francfort-sur-le-Mein, les 21 et 22 mai.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Dictionnaire Français-Géorgien et *Géorgien-Français*, par Ivan Nikolævitch Matchavariani et Isidor Silovanovitch Gvardjaladzé.

TOPOLOGIE. — *Décomposition homologique d'un polyèdre simplement connexe.* Note (*) de MM. **Beno Eckmann** et **Peter J. Hilton**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On donne une description du type d'homotopie d'un polyèdre simplement connexe par ses groupes d'homologie entière et des éléments k_n de certains groupes d'homotopie à coefficients. Ce résultat est basé sur une classification des cofibrations à cofibre $K'(G, m)$ (espace de Moore) à l'aide de classes caractéristiques.

Cette Note fait suite à des Notes antérieures [1] et en conserve la terminologie. Les espaces dont il s'agit ici sont tous supposés des polyèdres simplement connexes. On dira « équivalence » pour équivalence d'homotopie.

1. *Classification des cofibrations de cofibre* $K'(G, m)$. — Par une cofibration de base X nous entendons [2] une paire d'espaces $X \subset X'$ (avec la propriété d'extension des homotopies); le quotient $X'/X = X''$ est dit la cofibre. Deux cofibrations $X \subset X_1$ et $X \subset X_2$ sont dites *équivalentes* s'il existe une équivalence $X_1 \to X_2$ se réduisant à l'identité sur X. Si f est une application d'un espace Q dans X, notons X_f l'espace obtenu en attachant à X le cône CQ en vertu de f; la paire $X \subset X_f$ est une cofibration de base X et de cofibre ΣQ (suspension de Q) dite la *cofibration induite par f*.

Supposons que la cofibre $X'' = X'/X$ de $X \subset X'$ soit un $K'(G, m)$, pour un $m \geqq 3$. Soit R un $K'(G, m-1)$ choisi de façon arbitraire mais fixe, donc ΣR un $K'(G, m)$.

Proposition 1. — *Toute cofibration de base* X *et de cofibre* $K'(G, m)$, $m \geqq 3$, *est équivalente à la cofibration* $X \subset X_f$ *induite par une application f de* R *dans* X. En effet, on considère une classe fondamentale $u \in \pi_m(G; X'')$, c'est-à-dire la classe d'une équivalence $\Sigma R \to X''$; par transgression [3] on obtient une *classe caractéristique* $c \in \pi_{m-1}(G; X) = \Pi(R, X)$, et toute application f de c a la propriété exigée (on peut construire une application de X_f dans X' induisant un isomorphisme de l'homologie entière).

Appelons *conjugués* deux éléments a et b de $\pi_{m-1}(G; X)$ si $a = b \circ q$, où q est une équivalence de R sur lui-même.

Proposition 2. — Si deux applications de R dans X correspondent à des éléments conjugués de $\pi_{m-1}(G; X)$, les cofibrations induites, de base X et de cofibre $K'(G, m)$, sont équivalentes; et réciproquement, si l'on suppose G libre ou X 2-connexe.

2. *Applications homologiquement triviales.* — Soit $X \subset X_f$ induite par $f : Q \to X$. Notons ξ le plongement $X \to X_f$, η l'identification $X_f \to X_f/X = \Sigma Q$, et considérons la suite exacte d'homologie

$$\ldots \to H_n(X) \xrightarrow{\xi_*} H_n(X_f) \xrightarrow{\eta_*} H_n(\Sigma Q) \xrightarrow{\partial} H_{n-1}(X) \to \ldots.$$

L'isomorphisme de suspension $H_{n-1}(Q) \cong H_n(\Sigma Q)$ étant noté Σ, on a :

PROPOSITION 3. — $\partial \circ \Sigma = f_* : H_{n-1}(Q) \to H_{n-1}(X)$.

PROPOSITION 4. — Pour que f soit *homologiquement triviale* (c'est-à-dire $f_* = 0$ pour tout n), il faut et il suffit que pour tout n la suite

$$0 \to H_n(X) \xrightarrow{\xi_*} H_n(X_f) \xrightarrow{\Sigma^{-1}\eta_*} H_{n-1}(Q) \to 0$$

soit exacte.

Prenons pour Q l'espace R qui est un $K'(G, m-1)$; on a alors $\xi_* : H_n(X) \cong H_n(X_f)$, $n \neq m, m-1$, pour tout $f : R \to X$. Pour que f soit homologiquement triviale, il faut et il suffit dans ce cas que $\xi_* : H_{m-1}(X) \to H_{m-1}(X_f)$ soit un isomorphisme et que la suite

$$0 \to H_m(X) \to H_m(X_f) \to H_{m-1}(R) = G \to 0$$

soit exacte.

3. *Espace à groupes d'homologie donnés.* — Soient donnés des groupes abéliens H_n, $n = 2, 3, \ldots$; on va construire un polyèdre simplement connexe X avec $H_n(X) = H_n$ pour tout n. Choisissons d'abord pour chaque n un polyèdre déterminé $K'(H_n, n-1)$, se réduisant à un point si $H_n = 0$, et posons $K'(H_n, n) = \Sigma K'(H_n, n-1)$. Posons ensuite $X_2 = K'(H_2, 2)$ et $X_3 = (X_2)_{f_2}$ où f_2 est une application homologiquement triviale de $K'(H_3, 2)$ dans X_2 et $X_2 \subset (X_2)_{f_2}$ la cofibration induite, de cofibre $K'(H_3, 3)$. D'après la proposition 4,

$$H_2(X_3) = H_2, \qquad H_3(X_3) = H_3 \qquad \text{et} \qquad H_n(X_3) = 0 \qquad \text{pour } n > 3.$$

De même, construisons par induction une *suite croissante de polyèdres* X_m, $m = 2, 3, \ldots$ avec $H_n(X_m) = H_n$ pour $n \leqq m$, $= 0$ pour $n > m$: on choisit $f_m : K'(H_{m+1}, m) \to X_m$ homologiquement triviale et l'on pose $X_{m+1} = (X_m)_{f_m}$; la cofibre de $X_m \subset X_{m+1}$ est $K'(H_{m+1}, m+1)$. La réunion X de la suite des X_m a la propriété exigée. (Si $H_m = 0$ pour un m, on a $X_m = X_{m-1}$; si les H_n sont de type fini et 0 pour $n > N$, on peut s'arranger de telle façon que X soit un polyèdre fini de dimension $\leqq N + 1$.)

La construction de X dépend du choix des f_n; désignons par k_n les éléments correspondants de $\pi_n(H_{n+1}; X_n)$ et appelons $\mathcal{H} = \{H_2, H_3, \ldots; k_2, k_3, \ldots\}$ le *système de* X. De plus, notons $\mathcal{H}_m = \{H_2, \ldots, H_m, 0, \ldots; k_2, \ldots, k_{m-1}, 0, \ldots\}$ le système de X_m.

4. *Polyèdre normal.* — Un polyèdre simplement connexe sera dit *normal*, s'il est épuisé par une suite croissante de sous-polyèdres Y_m, $m = 2, 3, \ldots$ tels que $H_n(Y_m) = 0$ pour $n > m$ et que l'inclusion $Y_m \subset Y$ induise $H_n(Y_m) \cong H_n(Y)$ pour $n \leqq m$. Deux polyèdres normaux Y et Z, normalisés respectivement par des Y_m et des Z_m, sont dits *normalement équivalents* s'il existe une suite croissante d'équivalences $Y_m \to Z_m$. D'après la construction dans 3, X est normal, et *le système* $\mathcal{H}$ *détermine* X *à une équivalence normale près;* écrivons dans ce sens $X = K'(\mathcal{H})$ et $X_m = K'(\mathcal{H}_m)$. Soulignons que dans la donnée d'un système $\mathcal{H}$, k_n est un élément (homo-

logiquement trivial, autrement arbitraire) de $\pi_n(H_{n+1}; K'(\mathcal{H}_n))$ et a ainsi un sens seulement après la donnée de $k_2, \ldots, k_{n-1}$.

De la proposition 1 on déduit que *tout polyèdre normal simplement connexe est normalement équivalent à un* $K'(\mathcal{H})$; et de la proposition 2, qu'*à deux systèmes conjugués* $\mathcal{H}^{(1)}$ *et* $\mathcal{H}^{(2)}$ *correspondent des* $K'(\mathcal{H}^{(1)})$ *et* $K'(\mathcal{H}^{(2)})$ *normalement équivalents*, et réciproquement si l'on suppose $H_2 = 0$. Par « systèmes conjugués », on entend deux systèmes formés par les mêmes H_n et par des k_n conjugués [après identification de $\pi_n(H_{n+1}; K'(\mathcal{H}_n^1))$ et $\pi_n(H_{n+1}; K'(\mathcal{H}_n^2))$ en vertu d'une équivalence].

PROPOSITION 5. — Tout polyèdre simplement connexe est équivalent à un polyèdre normal.

La démonstration est indépendante des autres raisonnements de cette Note et se base sur un procédé récursif opérant sur les squelettes des différentes dimensions.

Il résulte donc ([4]) le

THÉORÈME. — *Tout polyèdre simplement connexe admet un système* $\mathcal{H}$, *c'est-à-dire est équivalent à un* $K'(\mathcal{H})$; *deux polyèdres admettant des systèmes conjugués sont équivalents.* Le *type d'homotopie* d'*un* polyèdre peut ainsi être spécifié par un système $\mathcal{H}$, c'est-à-dire les groupes d'homologie entière H_n et des éléments homologiquement triviaux $k_n \in \pi_n(H_{n-1}; K'(\mathcal{H}_n))$.

(*) Séance du 1er avril 1959.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2444, 2555 et 2991; 247, 1958, p. 620. Ces Notes sont citées ici par I, II, III, IV.

([2]) *Cf.* II, section 2. Dans la Note présente nous ne considérons que des cofibrations qui sont des inclusions.

([3]) *Cf.* IV, section 5 *d*; remarquons qu'ici un $C \in \pi_{m-1}(G; X)$ répondant aux besoins de la démonstration de la prop. 1 peut aussi être obtenu de façon plus élémentaire, à l'aide des isomorphismes de Hurewicz pour ξ et pour X'', et de l'excision homologique.

([4]) *Voir* aussi J. C. MOORE, *Séminaire Henri Cartan E. N. S.*, 1954-1955, appendice à l'exposé 22.

TOPOLOGIE. — *Sur la théorie des résidus*. Note de M. **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

On explicite un formalisme topologique servant de cadre pour la théorie des résidus. Ce formalisme englobe la récente théorie de J. Leray [1] [dont on montre le lien avec les travaux de P. Dolbeault [2]] et permet de généraliser un résultat de E. Martinelli [3]. On démontre par une méthode simple le caractère alterné de la composition des résidus. On définit des résidus spectraux.

1. *Résidus simples*. — Soient X un espace topologique localement compact, S une partie fermée de X, et $\partial : \overline{\mathrm{H}}^p(\mathrm{S}) \to \overline{\mathrm{H}}^{p+1}(\mathrm{X}-\mathrm{S})$ le cobord de la cohomologie à supports compacts, à coefficients complexes.

a. On suppose que S et X — S sont des *variétés paracompactes*, de dimensions réelles respectives *m* et *n*.

Définitions. — On appellera :

(i) *cobord* l'homomorphisme $\delta : \overline{\mathrm{H}}_p(\mathrm{S}) \to \overline{\mathrm{H}}_{p+(n-m-1)}(\mathrm{X}-\mathrm{S})$ obtenu à partir de ∂ grâce à l'isomorphisme canonique entre homologie et cohomologie à supports compacts;

(ii) *résidu* l'homomorphisme $r : \mathrm{H}^p(\mathrm{X}-\mathrm{S}) \to \mathrm{H}^{p-(n-m-1)}(\mathrm{S})$ transposé de δ par la dualité entre homologie à supports compacts et cohomologie à supports fermés quelconques;

(iii) *formule du résidu* la relation

$$\langle \delta(\sigma_{m-p}), \varphi^{n-p-1} \rangle = \langle \sigma_{m-p}, r(\varphi^{n-p-1}) \rangle$$

qui exprime la dualité.

b. On suppose que X est une *variété de classe* C^∞, et S une *sous-variété de classe* C^∞, régulièrement plongée; il existe alors un voisinage fermé V de S, bordé par une sous-variété B de classe C^∞, et une rétraction ρ de V sur S, de classe C^∞, réalisant une fibration de V en boules, et une fibration de B en sphères; il en résulte des homomorphismes

$$\rho^* : \overline{\mathrm{H}}^p(\mathrm{S}) \to \overline{\mathrm{H}}^p(\mathrm{B}) \quad \text{et} \quad \rho_* : \overline{\mathrm{H}}_p(\mathrm{S}) \to \overline{\mathrm{H}}_{p+(n-m-1)}(\mathrm{B}).$$

Théorème 1. — *L'homomorphisme, composé de* ρ_* *et de l'injection canonique de l'homologie de* B *dans celle de* X — S, *est indépendant du choix de* ρ, *et identique à* δ.

La fibration de B en sphères définit un homomorphisme (appelé intégration sur les fibres) $\theta : \mathrm{H}^p(\mathrm{B}) \to \mathrm{H}^{p-(n-m-1)}(\mathrm{S})$ [4].

Théorème 2. — *L'homomorphisme, composé de* θ *et de l'homomorphisme canonique de la cohomologie de* X — S *dans celle de* B, *est indépendant du choix de* ρ, *et identique à* r.

c. On suppose maintenant que X est une *variété analytique complexe*, et S une *sous-variété analytique complexe de codimension* 1, régulièrement plongée; soit φ une forme différentielle fermée, semi-méromorphe dans X,

admettant S comme ensemble polaire; la classe de cohomologie $2i\pi$ Rés. (φ), définie par J. Leray [1], est ici l'image par r de la classe de cohomologie (dans X — S) de φ. La forme φ se prolonge canoniquement en un courant $\tilde{\varphi} = \text{v.p.}\varphi$ dans X; $d\tilde{\varphi}$ est un courant porté par S, et son image $\rho(d\tilde{\varphi})$ est un courant dans S.

THÉORÈME 3. — *Si* φ *admet* S *comme ensemble polaire à l'ordre* 1, $\rho(d\tilde{\varphi})$ *ne dépend pas du choix de* ρ, *et* $\rho(d\tilde{\varphi}) = 2i\pi$ rés. (φ), *où la forme* rés. (φ) *est celle définie par J. Leray* [1]. *Dans le cas général, la classe de cohomologie* (*dans* S) *du courant* ρ ($d\tilde{\varphi}$) *ne dépend pas du choix de* ρ; *elle est identique à* $2i\pi$ Rés. (φ).

Démonstration. — Dans le premier cas, $\varphi = ds/s \wedge \psi + \theta$ localement, $s = 0$ étant une équation locale minimale de S; $\tilde{\varphi} = (\text{v.p.}\, ds/s) \wedge \psi + \theta$, $d\tilde{\varphi} = 2i\pi\tilde{S} \wedge \psi$ ($\tilde{S}$ désignant le courant d'intégration sur S), et $\rho(d\tilde{\varphi}) = 2i\pi$ rés. (φ). Dans le cas général, $\varphi = d\alpha + \beta$ où β admet S comme ensemble polaire à l'ordre 1;

$$\tilde{\varphi} = d'\tilde{\alpha} + \text{v. p.}\, d''\alpha + \tilde{\beta},$$

$$d\tilde{\varphi} = d(-d''\tilde{\alpha} + \text{v. p.}\, d''\alpha) + d\tilde{\beta}, \qquad \rho(d\tilde{\varphi}) = \pm\, d\rho(-d''\tilde{\alpha} + \text{v. p.}\, d''\alpha) + \rho(d\tilde{\beta})$$

et, comme $\rho(d\tilde{\beta}) = 2i\pi$ rés. (β), $\rho(d\tilde{\varphi})$ appartient à la classe de cohomologie $2i\pi$ Rés. (φ).

2. *Résidus spectraux.* — Soient X un espace topologique, $(X_i)_{1\leq i\leq h}$ une famille de parties fermées non vides de X, vérifiant $X_0 = X$, $X_i \supset X_{i+1}$ et $X_i \neq X_{i+1}$ pour $0 \leq i \leq h-1$. La suite de cobords

$$0 \to \overline{H}^p(X_h) \to \ldots \to \overline{H}^{p+h-i}(X_i - X_{i+1}) \to \ldots \to \overline{H}^{p+h}(X - X_1) \to 0$$

est la première ligne d'une suite spectrale de cohomologie qui aboutit à $\overline{H}^*(X)$, convenablement gradué.

Définition. — Si $X_i - X_{i+1}$ est, pour $0 \leq i \leq h-1$, une variété, on obtient, par isomorphisme et dualité comme en 1.*a*., des *cobords spectraux*, *résidus spectraux* et des *formules de résidus spectraux*.

Exemples. — (i) X est un *espace analytique complexe*, X_{i+1} l'ensemble des points non ordinaires de X_i pour $0 \leq i \leq h-1$, X_h une variété analytique complexe.

(ii) X est une *variété analytique complexe*, X_1 un *sous-ensemble analytique complexe*, X_{i+1} l'ensemble des points non ordinaires de X_i pour $1 \leq i \leq h-1$, X_h une variété analytique complexe.

3. *Résidus composés.* — Soient X un espace topologique, S_1 et S_2 deux parties fermées de X. Les inclusions $S_1 \cap S_2 \subset S_1 \cup S_2 \subset X$ donnent naissance aux cobords

$$\partial^1 : \ \overline{H}^{p-1}(S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^p(S_1 \cup S_2 - S_1 \cap S_2)$$

et

$$\partial^2 : \ \overline{H}^p(S_1 \cup S_2 - S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^{p+1}(X - S_1 \cup S_2)$$

dont le composé est un homomorphisme nul ε; or $\overline{H}^p(S_1 \cup S_2 - S_1 \cap S_2)$ est somme directe de $\overline{H}^p(S_1 - S_1 \cap S_2)$ et de $\overline{H}^p(S_2 - S_1 \cap S_2)$; ε est donc somme des homomorphismes ${}^1\partial_2$ et ${}^2\partial_2$ définis somme suit : ${}^1\partial_2$ est le composé du cobord $\overline{H}^p(S_1 - S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^{p+1}(X - S_1 \cup S_2)$, correspondant à l'inclusion $S_1 - S_1 \cap S_2 \subset X - S_2$, et du cobord

$$\overline{H}^{p-1}(S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^p(S_1 - S_1 \cap S_2),$$

correspondant à l'inclusion $S_1 \cap S_2 \subset S_1$; ${}^2\partial_2$ est le composé du cobord $\overline{H}^p(S_2 - S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^{p+1}(X - S_1 \cup S_2)$, correspondant à l'inclusion $S_2 - S_1 \cap S_2 \subset X - S_1$, et du cobord $\overline{H}^{p-1}(S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^p(S_2 - S_1 \cap S_2)$, correspondant à l'inclusion $S_1 \cap S_2 \subset S_2$. On est ainsi conduit aux définitions et au théorème qui suivent.

Définitions. — Les homomorphismes

$${}^1\partial_2 \text{ et } {}^2\partial_2 : \overline{H}^{p-1}(S_1 \cap S_2) \to \overline{H}^{p+1}(X - S_1 \cup S_2)$$

seront appelés *cobords composés* (de cohomologie). Si $S_1 \cap S_2$ et $X - S_1 \cup S_2$ sont des *variétés paracompactes*, on obtient, par isomorphisme, les *cobords composés* (d'homologie) ${}^1\delta_2$ et ${}^2\delta_2$: $\overline{H}_*(S_1 \cap S_2) \to \overline{H}_*(X - S_1 \cup S_2)$ et, par dualité, les *résidus composés* ${}^1r_2$ et ${}^2r_2 : H^*(X - S_1 \cup S_2) \to H^*(S_1 \cap S_2)$; on appellera *formule des résidus composés* la relation qui exprime la dualité.

Théorème 4. — *La composition des résidus est une opération alternée;* on a

$${}^1\delta_2 = -{}^2\delta_2, \qquad {}^1r_2 = -{}^2r_2.$$

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2253; 248, 1959, p. 22; *Bull. Soc. Math. Fr.* (sous presse).

(2) *Ann. Math.*, 64, 1956, p. 282-330.

(3) *Annali di Mat. pura ed applic.*, 4e série, 34, 1953, p. 277-347 et 39, 1955, p. 335-343 (*cf.* l'exposé multigraphié de F. Norguet au Séminaire d'Analyse, Paris le 24 février 1959).

(4) L'intégration sur les fibres est ici l'homomorphisme composé du cobord de cohomologie relatif au sous-ensemble fermé B de V, et de l'homomorphisme de Gysin

$$H^p(S) \leftrightarrow H^{p+(n-m)}(V - B).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une interprétation du principe de Thomson et son analogue pour la fréquence fondamentale d'une membrane. Application.* Note de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Pour les problèmes de la capacité et de la rigidité à la torsion, le principe de Thomson peut être obtenu à partir de celui de Dirichlet par l'admission à concurrence de fonctions discontinues le long de « coupures ». Pour le problème de la membrane vibrante, une construction analogue conduit à un principe de maximum, d'où des évaluations par défaut de la fréquence fondamentale.

1. Considérons le problème de la *rigidité à la torsion* d'une barre prismatique, dont la section droite est un domaine *simplement connexe* G. On a le problème aux limites suivant : $\Delta\varphi = -2$ dans G, $\varphi = 0$ sur le contour Γ de G. La rigidité à la torsion est

$$P = \iint_G \operatorname{grad}^2\varphi \, dx\, dy = 2\iint_G \varphi \, dx\, dy.$$

Le « principe de Dirichlet pour la torsion » dit que

$$(1) \qquad P = \operatorname{Max}_u P^-[u], \qquad \text{avec} \quad P^-[u] = \iint_G (4u - \operatorname{grad}^2 u)\, dx\, dy,$$

où l'on admet à concurrence les fonctions u continues et lisses par morceaux, s'annulant sur Γ.

Partageons maintenant le domaine G en sous-domaines G_i par des « coupures » (arcs de Jordan). *Admettons à concurrence des fonctions φ discontinues sur les coupures;* $\varphi = \varphi_i$ dans G_i; chaque φ_i s'annule sur la partie Γ_i de Γ qui borde G_i. On a évidemment

$$P \leqq \operatorname{Max}_{\varphi} P^-[\varphi] = \sum_i \operatorname{Max}_{\varphi_i} P^-[\varphi_i] = \sum_i Q_i, \qquad \text{où} \quad Q_i = \operatorname{Max}_{\varphi_i} P^-[\varphi_i].$$

Si toutes les coupures sont des lignes de flux de grad φ, on a l'égalité; d'où le principe

$$(2) \qquad P = \operatorname{Min}_{\text{coupures}} \sum_i Q_i;$$

si les G_i deviennent des bandes de largeur infinitésimale, *ce principe devient équivalent à celui de Thomson.*

2. Application. — Considérons une famille de domaines symétriques, par exemple du type de la figure 1 ci-dessous :

$$G = G(x), \qquad P(G) = P(x).$$

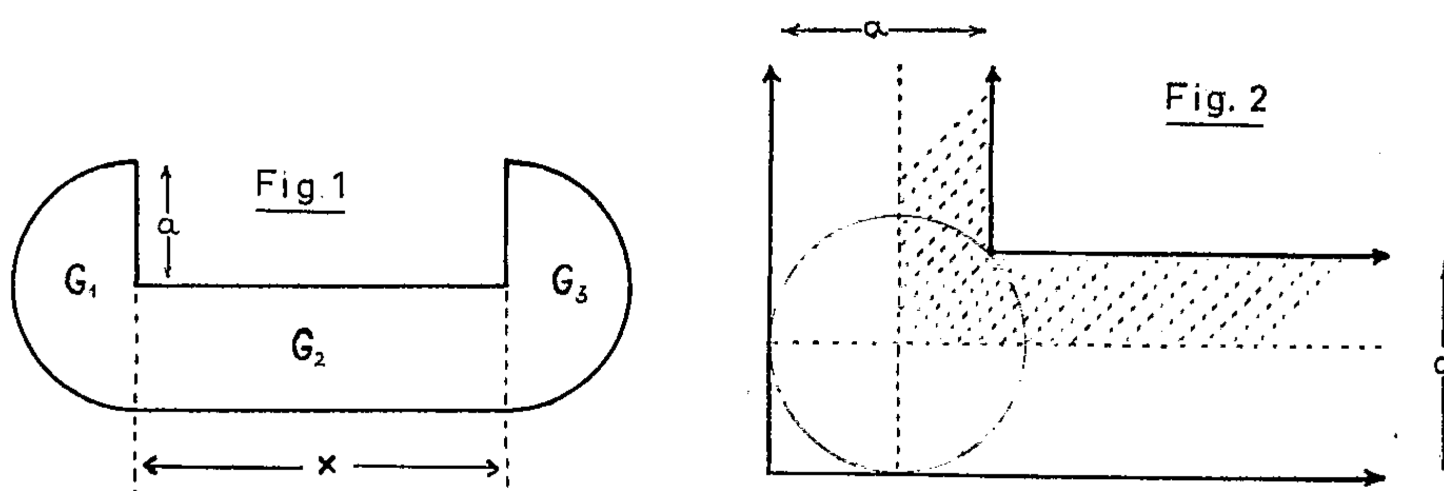
Il suit immédiatement du principe que

$$P\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \leqq \frac{P(x_1) + P(x_2)}{2} \qquad (\text{P est une } \textit{fonction concave} \text{ de } x).$$

3. Fréquence propre fondamentale d'une membrane vibrante. — On donne le domaine G, de contour Γ; la fonction propre fondamentale φ satisfait à $\Delta\varphi + \lambda_1\varphi = 0$ et $\varphi > 0$ dans G, $\varphi = 0$ sur Γ. Le principe de Rayleigh dit que

$$\lambda_1 = \operatorname*{Min}_u R[u], \qquad \text{où} \quad R[u] = \frac{\displaystyle\iint_G \operatorname{grad}^2 u \, dx\, dy}{\displaystyle\iint_G u^2 \, dx\, dy}$$

et l'on admet à concurrence les fonctions u continues et lisses par morceaux, s'annulant sur Γ.



Partageons de nouveau le domaine G en $\sum G_i$ et *admettons à concurrence des fonctions v discontinues le long des coupures*

$$\lambda_1 \geq \operatorname*{Min}_v R[v] = \operatorname*{Min}_{v_i} \frac{\displaystyle\sum_i \iint_{G_i} \operatorname{grad}^2 v_i \, dx\, dy}{\displaystyle\sum_i \iint_{G_i} v_i^2 \, dx\, dy} = \min_i \xi_i,$$

où

$$\xi_i = \operatorname*{Min}_{v_i} R[v_i], \qquad \text{avec} \quad v_i = 0 \quad \text{sur } \Gamma_i.$$

Si toutes les coupures sont des lignes de flux de grad φ, tous les ξ_i sont égaux à λ_1; d'où le principe

(3) $$\lambda_1 = \operatorname*{Max}_{\text{coupures}} \min_i \xi_i.$$

Si les G_i deviennent des bandes de largeur infinitésimale, la détermination d'une borne inférieure pour λ_1 se réduit à la résolution de problèmes aux valeurs propres à une seule variable indépendante. Cela peut être interprété comme *un pas dans la direction d'un principe de Thomson pour la membrane vibrante.* En effet, choisir les coupures équivaut à imposer les lignes de flux d'un champ vectoriel.

Remarque. — On peut de même évaluer par défaut λ_1 pour une membrane à contour élastiquement lié, ou pour le problème analogue dans l'espace.

4. Applications. — A. *Domaine en fer à cheval* (*fig.* 1) :

$$\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = \frac{\pi^2}{a^2}, \qquad \text{d'où} \quad \frac{\pi^2}{a^2} \leq \lambda_1 \begin{cases} < \pi^2\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{x^2}\right), \\ < \frac{1}{a^2} j^2_{\frac{2}{3}} \simeq \frac{3{,}3756^2}{a^2}. \end{cases}$$

On a l'égalité à gauche pour $x = 0$ et asymptotiquement pour $x \to \infty$.

B. *Domaine infini en forme de* L (*fig.* 2). — Soit r le rayon du plus grand cercle inscrit; $(\sqrt{2} + 1)\, r = \sqrt{2}\, a$; partageons le domaine selon les pointillés (en partie en bandes infinitésimales); nous obtenons

$$\frac{\pi^2}{4r^2} \simeq 0{,}7285 \frac{\pi^2}{a^2} < \lambda_1 < \frac{\pi^2}{a^2};$$

tandis que L. E. Payne et H. F. Weinberger [1] ont obtenu

$$0{,}625 \frac{\pi^2}{a^2} < \lambda_1 < \frac{\pi^2}{a^2}.$$

Notons cependant que leur méthode, simple et naturelle, est proche de celle exposée ici et l'a en partie suggérée. Une symétrisation de Steiner donne seulement la borne inférieure $0{,}5\,(\pi^2/a^2)$.

5. Si l'on partage le domaine G en deux domaines G_1 et G_2 à l'aide d'une seule coupure rectiligne, on obtient une *symétrisation différente de celle de Steiner :*

$$\xi_1 = \lambda_1(2G_1), \qquad \xi_2 = \lambda_1(2G_2), \qquad \text{donc} \quad \lambda_1(G) \geq \min[\lambda_1(2G_1), \lambda_1(2G_2)]$$

(le domaine $2G_i$ comprend G_i, son symétrique et la coupure).

6. L'idée de base de ce travail — élargissement de la catégorie des fonctions admises à concurrence — n'est pas nouvelle [2]; elle est ici utilisée comme un produit de remplacement pour le principe de Thomson. Une étude plus systématique, dans ce sens particulier, est envisagée.

(1) L. E. Payne et H. F. Weinberger, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 5, 1957, p. 171-182.

(2) *Cf.* R. Courant et D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik*, 1, p. 244; travaux de A. Weinstein et N. Aronszajn notamment.

(*Institut Battelle, Genève.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes de dérivation globale dans les groupes topologiques localement compacts.* Note (*) de M. **Jean Boclé**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Généralisation du théorème de la densité en moyenne dans les groupes topologiques localement compacts (Halmos, *Measure Theory*, p. 268) aux cas d'intégrales et de mesures de Radon.

Cadre de l'étude et notations. — E, groupe topologique localement compact; e, élément unité du groupe; $\mathcal{B}$, famille des ensembles boréliens σ-bornés de E; λ, mesure de Haar invariante à gauche définie sur $\mathcal{B}$; E^*, espace-produit $E\times E$; $\mathcal{B}^*$, σ-algèbre booléenne engendrée par les ensembles $X\times Y$, X et Y appartenant à $\mathcal{B}$.

1. *Cas d'une mesure absolument continue par rapport à* λ. — φ, fonction d'ensemble définie sur $\mathcal{B}$, à valeurs réelles et finies sur les ensembles boréliens bornés, σ-additive et absolument continue par rapport à λ. Cette fonction φ possède alors un intégrant de Radon-Nikodym, $f(t)$, localement $\mathcal{B}$-mesurable et défini seulement à un ensemble localement borélien et négligeable près.

Théorème. — *Lorsque* B, *ensemble borélien borné de mesure positive tend vers* e, *la fonction* $g(t;\,B) = [\varphi(Bt)/\lambda(Bt)] - f(t)$ *converge en moyenne vers zéro sur tout ensemble borélien borné* A.

Démonstration. — Nous pouvons nous limiter au cas de $\varphi \geqq 0$ et prendre $f \geqq 0$.

1° Soit dans E^* la fonction $F(s,\,t) = f(st) - f(t)$. Elle est localement $\mathcal{B}^*$-mesurable. Quel que soit l'ensemble borélien borné B', l'application du théorème de Fubini dans $(E^*,\,\mathcal{B}^*)$ muni de la mesure $\lambda\times\lambda$ à la restriction de $F(s,\,t)$ à $B\times B'$ conduit à

$$(1)\qquad \left|\int_{B'} g(t;\,B)\,d\lambda(t)\right| \leqq \frac{1}{\lambda(B)}\int_B d\lambda(s)\int_{B'} |F(s,\,t)|\,d\lambda(t).$$

Si, dans (1), on fait

$$B' = \{t : g(t;\,B) \geqq 0\} \cap A, \qquad \text{puis} \quad B' = \{t : g(t;\,B) < 0\} \cap A,$$

on obtient en combinant les résultats

$$(2)\qquad \int_A |g(t;\,B)|\,d\lambda(t) \leqq \frac{1}{\lambda(B)}\int_B d\lambda(s)\int_A |F(s,\,t)|\,d\lambda(t),$$

2° Soient ε un nombre positif et V un voisinage de e ouvert et borné fixés arbitrairement. Alors V.A est ouvert et borné, et de l'absolue continuité de φ par rapport à λ résulte l'existence de $\delta > 0$ tel que

$$(3)\qquad X\in\mathcal{B}, \quad X\subset V.A \quad \text{et} \quad \lambda(X) < \delta \;\Rightarrow\; \varphi(X) > \varepsilon.$$

D'après le théorème de Lusin, il existe un compact C inclus dans A, sur lequel f est continue et tel que

$$(4) \qquad \lambda(A - C) < \frac{\delta}{2},$$

C étant fixé, il existe un voisinage V_1 de e tel que

$$(5) \qquad s \in V_1 \Rightarrow \lambda(s^{-1}C - C) < \frac{\delta}{2} \qquad (-, \text{ différence symétrique}),$$

f étant uniformément continu sur C, il existe un voisinage V_2 de e tel que

$$(6) \qquad s \in V_2 \quad \text{et} \quad t \in (s^{-1}C \cap C) \Rightarrow |f(st) - f(t)| = |F(s, t)| < \frac{\varepsilon}{\lambda(A)}.$$

3° Écrivant $A' = A - (s^{-1}C \cap C)$, on a

$$\int_A |F(s, t)|\, d\lambda(t) \leqq \int_{s^{-1}C \cap C} |F(s, t)|\, d\lambda(t) + \varphi(sA') + \varphi(A').$$

Mais A' est inclus dans $(A - C) \cup (s^{-1}C - C)$, donc $s \in V_1$ implique $\lambda(A') < \delta$ d'après (4) et (5), et par conséquent aussi $\lambda(sA') < \delta$; d'où, d'après (3) :

$$s \in V_1 \Rightarrow \varphi(A') < \varepsilon \quad \text{et} \quad s \in V \cap V_1 \Rightarrow \varphi(sA') < \varepsilon.$$

Enfin, si l'on tient compte de (6), il vient

$$B \subset V \cap V_1 \cap V_2 \Rightarrow \int_A |g(t; B)|\, d\lambda(t) < 3\varepsilon.$$

2. *Cas d'une mesure singulière par rapport à* λ. — ψ, fonction d'ensemble définie sur $\mathcal{B}$, à valeurs réelles et finies sur les ensembles boréliens bornés, σ-additive et singulière par rapport à λ. Il existe alors un ensemble localement borélien N tel que $\psi(X) = \psi(X \cap N)$ pour tout $X \in \mathcal{B}$ et $\lambda(Y \cap N) = 0$ pour tout ensemble borélien borné Y.

THÉORÈME. — *Lorsque* B_0, *ensemble borélien symétrique borné et de mesure positive tend vers* e, $\psi(B_0 t)/\lambda(B_0 t)$ *converge en mesure vers zéro sur tout ensemble borélien borné* A.

Démonstration. — Nous nous bornons à une fonction ψ non négative.

1° Quel que soit l'ensemble borélien borné B', l'application du théorème de Fubini dans $(E^*, \mathcal{B}^*)$ muni de la mesure $\psi \times \lambda$ à la fonction caractéristique de $\{ r, s : r \in A, rs \in B \}$ donne

$$(7) \qquad \psi(B') = \int_E \frac{\psi(Bt \cap B')}{\lambda(Bt)}\, d\lambda(t).$$

2° Soient ε un nombre positif et V un voisinage de e ouvert et borné fixés arbitrairement. Alors V.A est ouvert et borné, $\lambda(V.A \cap N) = 0$ et il existe un ouvert de Baire O borné tel que $(V.A \cap N) \subset O$ et $\lambda(O) < \varepsilon$.

Soit ε' un nombre positif fixé arbitrairement. Alors il existe un compact

de Baire K, inclus dans O et tel que

(8) $$\psi(O) - \psi(K) \leqq \varepsilon',$$

K étant fixé, il existe un voisinage ouvert V' de e tel que $V'.K.V' \subset O$. A tout ensemble borélien borné B, associons l'intérieur O_B de $\{t : Bt \subset O\}$. Puisque V' est ouvert et borné, $K.V'$ est ouvert et $K.V' \subset O_{V'}$. Donc $O_{V'}$ n'est pas vide. D'autre part, $B \subset V' \Rightarrow O_B \supset O_{V'}$ et, par suite, d'après (8) :

(9) $$B \subset V' \Rightarrow \psi(O) - \psi(O_B) \leqq \varepsilon'.$$

Enfin, si B_0 est un borélien borné symétrique :

(10) $$B_0 t \cap O_{B_0} \neq \emptyset \Rightarrow t \in O.$$

3° Appliquant (7) et tenant compte de (10), nous obtenons

$$\psi(O) = \int_E \frac{\psi(B_0 t \cap O)}{\lambda(B_0 t)} d\lambda(t) \geqq \int_O \frac{\psi(B_0 t \cap O_{B_0})}{\lambda(B_0 t)} d\lambda(t) = \int_E \frac{\psi(B_0 t \cap O_{B_0})}{\lambda(B_0 t)} d\lambda(t) = \psi(O_{B_0})$$

d'où, en utilisant (9) et le fait que $(B_0 t \cap N) \subset (B_0 t \cap O)$ si $B_0 \subset V$ et si $t \in A$:

$$B_0 \subset V \cap V' \Rightarrow \int_{A - A \cap O} \frac{\psi(B_0 t)}{\lambda(B_0 t)} d\lambda(t) \leqq \varepsilon'.$$

Autrement dit, ε' étant arbitraire, $\psi(B_0 t)/\lambda(B_0 t)$ converge en moyenne et, par suite, en mesure vers zéro sur $A - A \cap O$ quand B_0 tend vers e.

Mais O est de λ-mesure aussi petite qu'on veut, donc $\psi(B_0 t)/\lambda(B_0 t)$ converge en mesure vers zéro sur l'ensemble A quand B_0 tend vers e.

(*) Séance du 1er avril 1959.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Apparition de glissements déviés par déformation de métaux fortement alliés.* Note de M. **Bernard Jaoul** et Mme **Danièle Gonzalez**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Au début de la déformation plastique des métaux cubiques à faces centrées, les glissements sont droits et le durcissement dû aux empilements conduit à des courbes de consolidation linéaires de pente E/100. Pour des tensions suffisantes, la courbe s'infléchit par suite de déviations des glissements; ce phénomène nécessite des tensions, et des allongements, d'autant plus élevés que le métal est moins pur.

Au cours de la déformation plastique, le taux de consolidation d'un métal subit deux changements brusques, le premier lié à un phénomène intergranulaire, le second d'origine intracristalline.

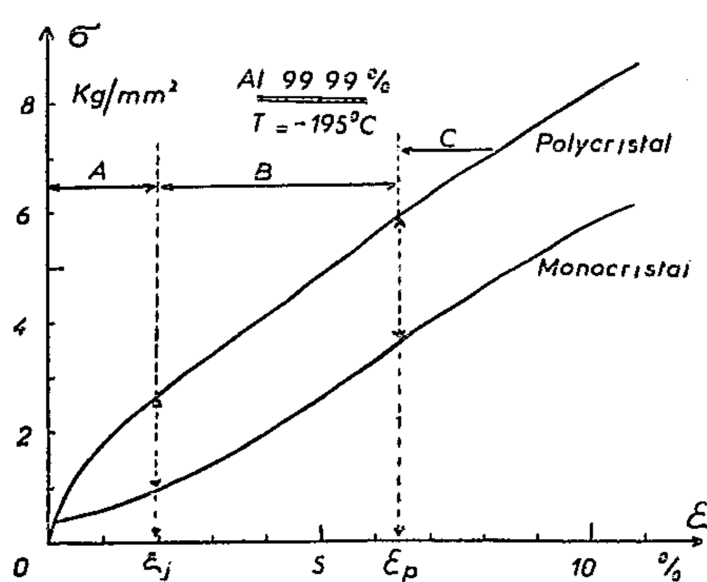


Fig. 1.

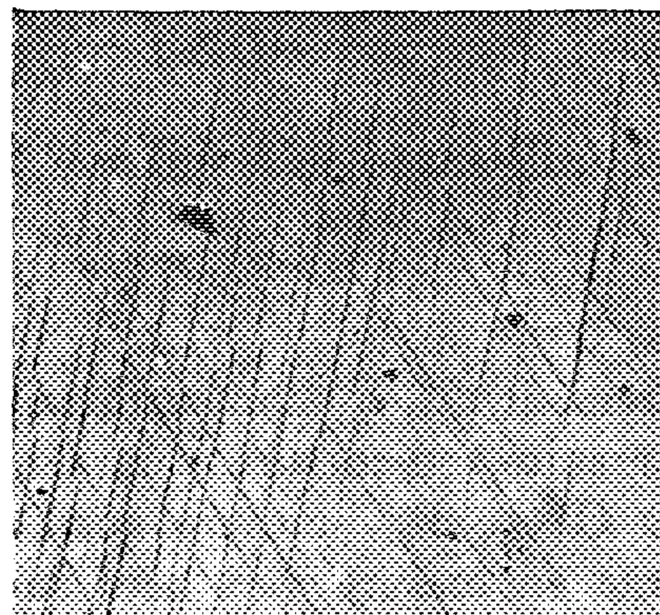


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de consolidation d'un monocristal et d'un polycristal.

Fig. 2. — Glissements déviés dans l'aluminium raffiné ($\varepsilon = 6$ %).

La figure 1 représente les formes des courbes de traction d'un monocristal et d'un polycristal. Dans le domaine A, la consolidation a lieu principalement aux joints et son taux décroît en fonction de l'allongement; la différence entre les deux courbes caractérise la « consolidation aux joints ». A partir de la déformation ε_j, le rôle de ceux-ci est terminé, leur contribution à la consolidation ayant atteint un maximum; l'augmentation de durcissement, dans ce domaine B, est alors exclusivement d'origine intracristalline et le taux de consolidation est de l'ordre de G/200, G étant le module de cission, pour tous les métaux cubiques à faces centrées [1], [2], c'est-à-dire que la pente de la courbe de traction est approximativement égale à E/100, E étant le module de Young.

A partir d'une certaine tension, fonction de la température, les courbes s'infléchissent; cette variation, correspondant à l'allongement ε_p, est nettement visible sur les courbes des monocristaux, mais est moins nette sur celle des polycristaux, parce qu'elle est du second ordre. On peut cependant la déterminer et étudier ses variations.

Nous avions indiqué ([3]) que l'on n'observait pas de glissement dévié (cross-slip) sur la surface de l'éprouvette tant que l'on n'avait pas atteint l'allongement ε_p, tandis qu'au-delà il s'en développait un nombre important, donnant à la surface un aspect que nous avions assimilé à celui d'une « peau d'orange ». Récemment, Seeger et ses collaborateurs ([4]) ont observé sur des monocristaux de cuivre que les glissements déviés ne se développent qu'après l'inflexion de la courbe.

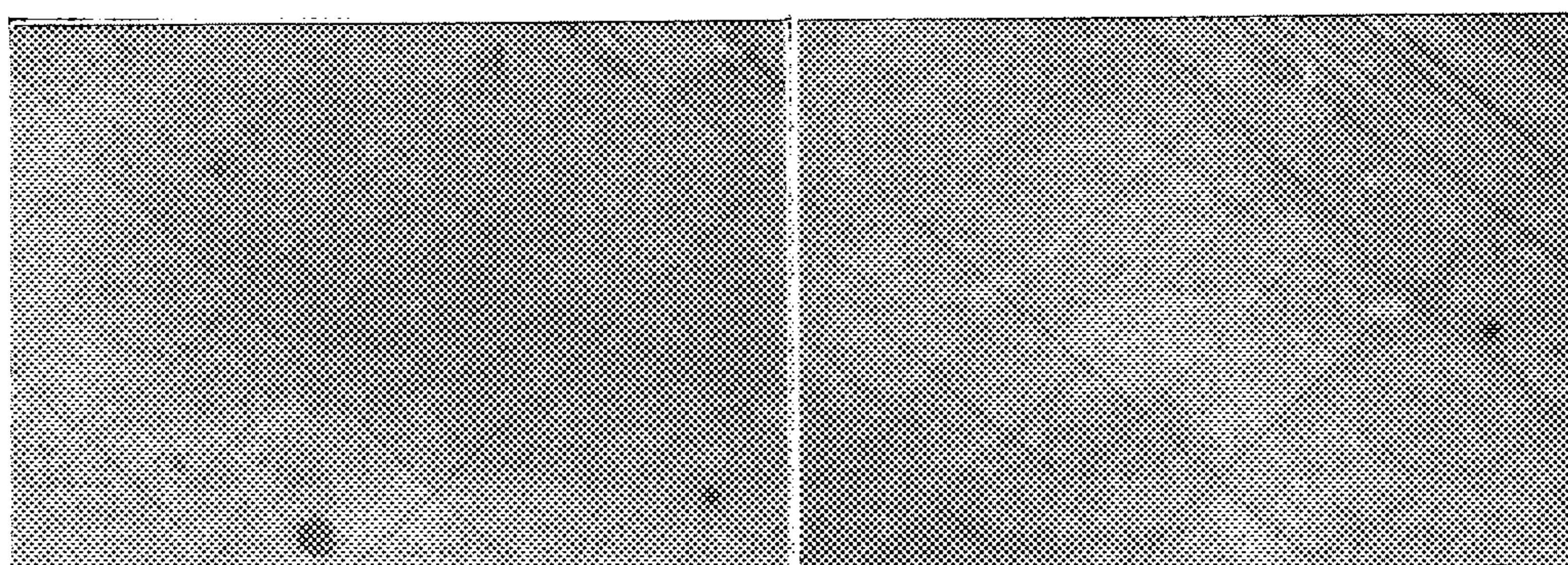


Fig. 3. — Apparition de glissements déviés dans le cuivre OFHC : (*a*) $\varepsilon = 7\%$; (*b*) $\varepsilon = 10\%$. (G × 300.)

Dans le cas de l'aluminium faiblement allié ([3]), le point de transition, correspondant à l'allongement ε_p, croît avec la teneur en impuretés ($\varepsilon_p = kx^{1/3}$, x étant la concentration atomique). Nous avons recherché, pour des métaux fortement alliés, une relation entre le point d'inflexion et les déviations des glissements.

L'acier inoxydable austénitique 18/10 donne, à la température ambiante, une courbe de traction linéaire; mais, en réalité, si l'on élimine l'influence de la transformation $\gamma \to \alpha$, on observe un point de transition pour un allongement de 13 % ([5]). Nous n'avons pu observer des glissements déviés sur ce métal qu'à partir de déformations de 15 %.

Le cuivre OFHC recuit a son point de transition à un allongement de 8 %. La figure 2 représente les mêmes plages après des déformations encadrant cette valeur. Pour des allongements inférieurs à 8 %, nous n'avons jamais pu, en explorant de nombreux grains, déceler de glissement dévié, malgré l'hétérogénéité de déformation d'un grain à l'autre.

Le laiton α, à 28 % de zinc, a son point de transition à 22 %; c'est exactement la déformation à partir de laquelle on peut observer des glissements déviés (*fig.* 3).

L'alliage cuivre-silicium à 3 % ne présente plus de point de transition, celui-ci étant rejeté au-delà de la formation de la striction : la courbe est linéaire jusque vers 70 % d'allongement. Nous n'avons pas pu déceler de glissements déviés dans ce métal, sauf dans la partie subissant la striction.

Enfin, *des alliages cuivre-nickel* à 25, 50 et 75 % donnent des courbes à portion linéaire s'étendant jusqu'à la rupture : sur aucun nous n'avons pu déceler de déviation de glissements.

Les impuretés en solution solide dans les métaux cubiques à faces centrées ont donc pour effet, d'une manière générale, d'augmenter la portion

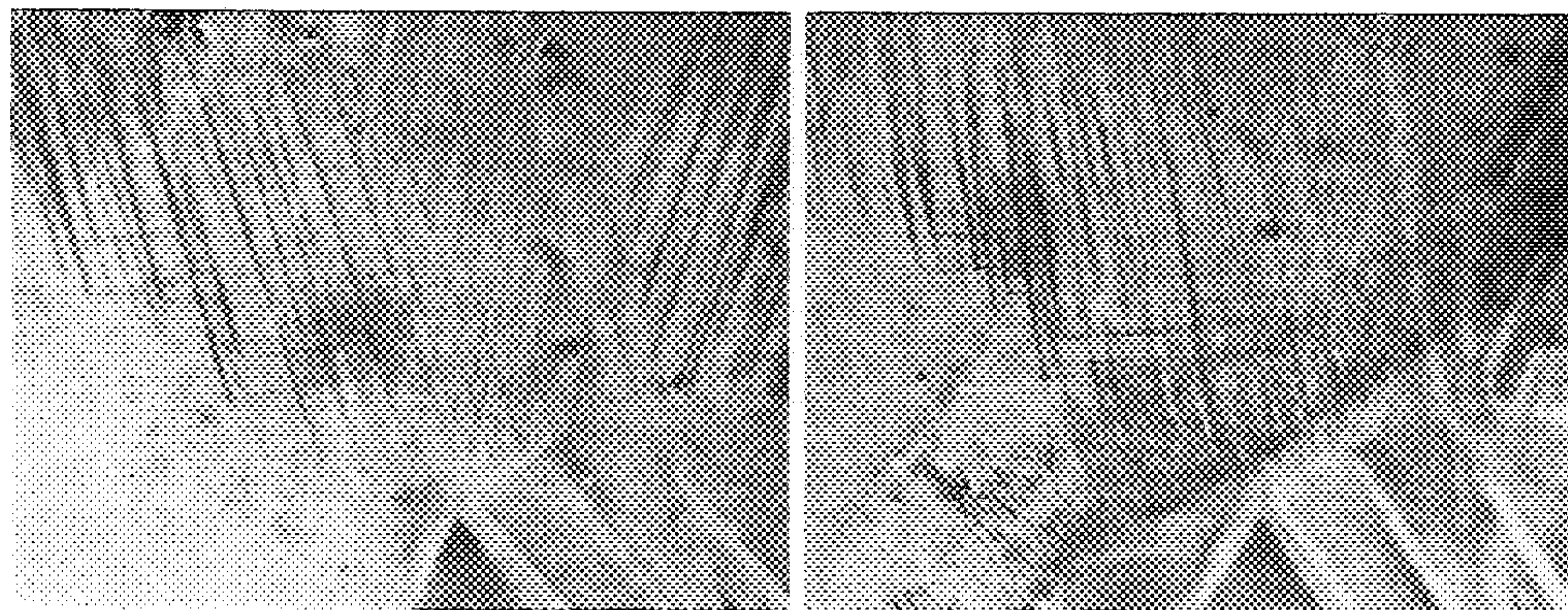


Fig. 4. — Même zone d'un polycristal de laiton α après déformations de 20 et 25 %. (G × 600.)

linéaire des courbes de consolidation, en rejetant vers des tensions et des allongements plus élevés le début de la formation des glissements déviés, ce qui correspond à l'inflexion de la courbe au point de transition. Comme dans le cas de l'aluminium ([3]), l'influence de divers éléments dans le cuivre n'est pas la même (3 % de silicium rejettent le point de transition plus loin que 28 % de zinc); ils entraînent en effet de différentes largeurs de décomposition des dislocations, phénomène entravant la déviation des glissements.

([1]) J. Friedel, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 1169.
([2]) B. Jaoul, *J. Mech. Phys. Solids*, 5, 1957, p. 95.
([3]) B. Jaoul, *Thèse*, 1952.
([4]) A. Seeger, J. Diehl, S. Mader et H. Rebstock, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 323.
([5]) B. Jaoul, *Rev. Metall.*, 45, 1958, p. 976.

ASTROPHYSIQUE. — *Remarques concernant le rôle possible des poussières carboniques dans les atmosphères planétaires.* Note (*) de M. **Boris Rosen**, transmise par M. Pol Swings.

Nous avons été amené, il y a quelques années, à supposer que la molécule C_3 et les poussières carboniques pourraient jouer un rôle important dans l'atmosphère de Mars et expliquer la présence d'une « couche violette » qui recouvre généralement la surface de la planète (1).

Cette hypothèse était basée essentiellement sur l'étude des propriétés spectrales de C_3, des conditions de sa formation et de son caractère de « molécule intermédiaire » dans un nombre considérable de processus physicochimiques (pyrolyse, photolyse, décharges, etc.) se déroulant dans diverses vapeurs organiques (2).

Le but de la présente Note est de signaler que les arguments évoqués précédemment semblent renforcés par les observations récentes de Kozyrev (3) concernant la probabilité d'une activité volcanique à la surface de la Lune. En effet, ces observations, si elles sont confirmées, peuvent s'interpréter par la formation, à la suite d'éruptions localisées, de nuages de caractère « cométaire », dans lesquels, à côté de C_2, la molécule C_3 semble jouer un rôle important. D'autre part, la disparition, en lumière bleue, des détails de surface des cratères lunaires, lors de l'éruption, peut difficilement s'expliquer par la diffusion dans un gaz; elle devrait plutôt être due à l'effet diffusant et probablement absorbant de poussières (4). Comme dans le cas du voisinage des noyaux cométaires et dans celui des atmosphères des étoiles froides (5), il est tentant de penser à des poussières carboniques (suie ou mélanges de suie et de glaces) et l'on peut se demander si tout le problème de la fine couche de poussière qui semble recouvrir la surface lunaire (6) ne pourrait pas être reconsidéré en fonction de cette possibilité.

En admettant l'existence d'une activité volcanique analogue, mais à une échelle beaucoup plus vaste sur Mars (7) et en tenant compte des conditions qui règnent dans l'atmosphère de cette planète, la formation de C_3 et d'autres produits intermédiaires de la polymérisation des hydrocarbures devient assez probable. Cette formation devrait être mise en parallèle avec la formation de C_3 et de la suie en photolyse (8). Aussi bien dans l'atmosphère extrêmement raréfiée de la Lune, que dans celle de Mars, l'action solaire sur les gaz tels que le méthane ou l'acétylène qui s'échapperaient de l'intérieur devrait être assez similaire à celle d'un photoflash, la rareté relative des chocs étant compensée par l'étendue de l'espace soumis au rayonnement.

Tandis que les gaz légers sont vite éliminés de l'atmosphère lunaire, la suie devrait retomber très rapidement sur la surface. Cependant la vitesse

de retombée des molécules « intermédiaires » pourrait être suffisante pour expliquer la durée des phénomènes observés par D. Alter (9), Kozyrev (3) et, occasionnellement, par d'autres observateurs (10).

A l'heure actuelle, il est évidemment trop tôt pour discuter les détails des processus à envisager. Cependant une remarque importante s'impose immédiatement. Elle se rapporte à la nature de l'activité volcanique lunaire; une telle activité a été considérée depuis longtemps comme probable, en particulier par suite du caractère de la surface lunaire. Cependant la nature des gaz libérés de l'intérieur et formant l'atmosphère de la Lune est inconnue et, seule, la diffusion possible des gaz rares lourds a été envisagée jusqu'à présent en détail (6) (les gaz rares légers s'échappent immédiatement et ne peuvent pas former une atmosphère permanente).

Si le caractère du spectre dû à l'éruption observée par Kozyrev se confirme, il faudrait envisager également l'échappement d'hydrocarbures, ce qui poserait la question de la formation de ces gaz. L'activité analogue sur terre étant généralement supposée d'origine organique, ne peut évidemment pas servir de modèle et il faudrait admettre la possibilité d'une action directe de l'hydrogène sur le carbone. Cette action pourrait, soit être « soulunaire », soit résulter de l'interaction entre l'hydrogène diffusant vers l'extérieur et des gaz tels que CO ou CO_2, le mélange de ces gaz étant soumis au rayonnement solaire au moment où il s'échappe de la surface de la Lune.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) B. Rosen, *Ann. Astrophys.*, 16, 1953, p. 288.

(2) B. Rosen et P. Swings, *Ann. Astroph.*, 16, 1953, p. 82; B. Rosen, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 13, 1953, p. 187.

(3) N. A. Kozyrev, *Sky and Telescope*, 18, 1959, p. 184.

(4) Par contre, l'effet de fluorescence des gaz ne peut pas être exclu (P. Swings, communication privée).

(5) P. Swings, *Ann. Astroph.*, 16, 1953, p. 287.

(6) W. F. Edwards et L. B. Borst, *Science*, 127, 1958, p. 325.

(7) D. B. Mc Laughlin, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 18, 1957, p. 169.

(8) R. G. W. Norrish, G. Porter et B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, 227 A, 1955, p. 423.

(9) D. Alter, *P. A. S. P.*, 69, 1957, p. 158.

(10) *Voir*, par exemple, R. J. Stein, *Sky and Telescope*, 18, 1959, p. 211.

(*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude du champ des vitesses Evershed dans une tache solaire.* Note de M. **Roger Servajean**, présentée par M. André Danjon.

A l'aide de mesures effectuées sur des spectrogrammes pris à Meudon, on détermine la variation des composantes de la vitesse Evershed dans la pénombre et la photosphère proche. On constate un net effet centre-bord.

Dans une précédente Note [1], nous avons essayé d'établir la répartition en profondeur des vitesses Evershed dans une tache solaire. Nous avions, pour cela, utilisé les mesures effectuées sur 126 raies d'un spectre unique, pris en bissectant une tache avec la fente du spectrographe.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de faire une détermination complète du champ des vitesses pour une tache et de mettre en évidence une variation possible en fonction de la distance au centre en répétant cette détermination pour plusieurs jours.

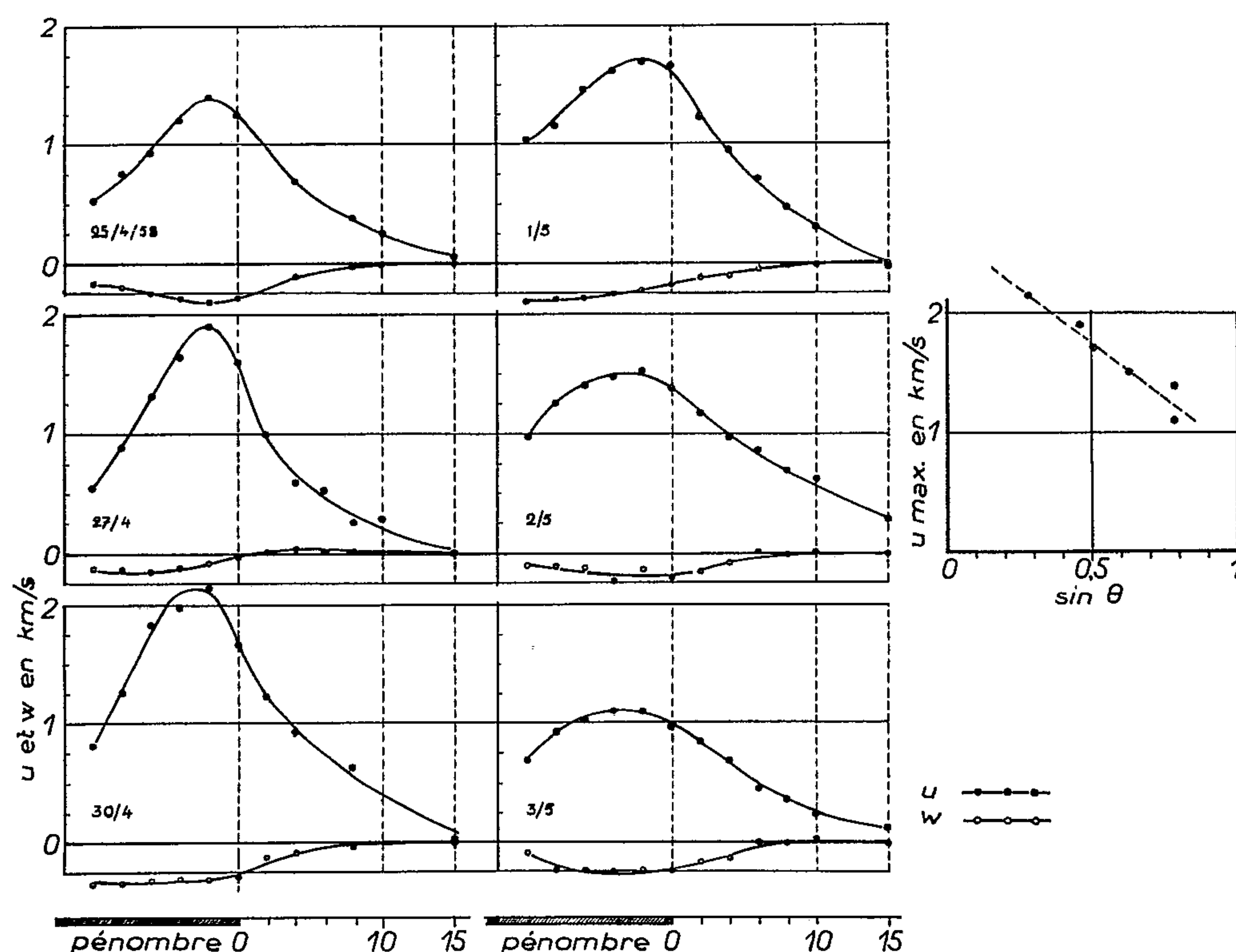
Méthode et matériel d'observation. — Nous avons utilisé la méthode du « balayage spectroscopique » de la tache que nous avons signalée dans la description du spectrographe solaire de 9 m, installé à Meudon [2]. La raie choisie était la raie du fer 5 691,508 Å. La tache observée a traversé le disque solaire entre le 23 avril et le 5 mai 1958. Ses coordonnées étaient $B = -17^{\circ}$, $L = +37^{\circ}$. Elle présentait l'aspect d'une tache régulière et stable, relativement ancienne. Toutefois, quelques petites éruptions ont été signalées dans la facule associée.

Les balayages comportaient une cinquantaine de spectres pris en déplaçant l'image solaire d'environ 1,5″ entre chacun d'eux. Les observations ont été effectuées les 25, 27, 30 avril, 1, 2 et 3 mai 1958. Les longitudes de la tache, par rapport au méridien central étaient -53°, -26°, $+13^{\circ}$, $+29^{\circ}$, $+39^{\circ}$, $+52^{\circ}$. On a utilisé le second ordre du réseau, la dispersion étant de 0,86 Å/mm. Le temps de pose a été choisi pour obtenir une densité et un contraste convenable dans la pénombre et la photosphère. Il s'est malheureusement avéré impossible, avec l'émulsion grain fin et grand contraste nécessaire, d'avoir, en même temps, une raie mesurable dans l'ombre.

Mesures. — Les mesures, portant sur 310 spectres, ont consisté en 13 360 pointés du centre de la raie à intervalles rapprochés (environ 4″ sur le Soleil). Elles ont permis d'obtenir des séries d'images de la raie qui en montrent les fluctuations par effet Doppler-Fizeau sur des longueurs correspondant à 3′ sur le Soleil. On a pu constituer ainsi, pour chacune des images de la tache, une sorte de trame dont la maille était de 1,5″ dans le sens Est-Ouest et de 4″ dans le sens Nord-Sud. Ceci a permis d'obtenir en un point quelconque de la pénombre ou de la photosphère proche la vitesse radiale observée.

Analyse des mesures. — La reconstitution du champ des vitesses à l'aide de l'effet Doppler-Fizeau présente une indétermination, puisque nous ne connaissons qu'une des composantes des vecteurs vitesse. Une hypothèse complémentaire est donc nécessaire pour lever cette indétermination.

On sait que l'effet Evershed, dans les taches stables et grossièrement circulaires, présente, par rapport à l'axe vertical passant par le centre de la tache, une approximative symétrie de révolution. Ceci constitue



l'hypothèse nécessaire, en permettant de déterminer les lignes probables de vitesse constante. Nous avons admis que les séparations ombre-pénombre et pénombre-photosphère étaient deux de ces lignes et que les lignes d'égale vitesse s'espaçaient régulièrement entre elles. Nous avons, d'autre part, considéré les lignes d'égale distance comptée vers l'extérieur à partir du bord externe de la pénombre comme origine.

Nous avons, pour chacune de nos six images de la tache, relevé les vitesses radiales en des points régulièrement espacés sur des courbes situées entre l'ombre et 15 000 km à l'extérieur de la pénombre. 3 801 valeurs de V_r, ainsi relevées, furent traitées par la méthode des moindres carrés, les coefficients des équations normales étant déterminés à l'aide d'une méthode publiée par Plaskett [3]. Nous avons ainsi obtenu, pour chaque image de la tache, 10 à 12 valeurs des composantes u, v, w du vecteur vitesse Evershed, dans un système de coordonnées cylindriques (u étant

la composante horizontale radiale, v la composante horizontale tangentielle et w la composante verticale). Les erreurs probables, calculées indépendamment pour chacune des valeurs trouvées, sont comprises entre 30 et 150 m/s pour u et v et entre 30 et 60 m/s pour w.

Résultats. — Les résultats sont condensés dans les courbes ci-contre. On voit que la composante u croît régulièrement à partir de l'ombre, présente un maximum entre 4 et 5/6e de la largeur de la pénombre, puis décroît. Sa valeur à 15 000 km de la tache est comprise entre 0 et 300 m/s. La composante w prend dans la pénombre une valeur négative (vitesse d'enfoncement) de l'ordre de 250 m/s et s'annule vers 6 ou 8 000 km à l'extérieur de la tache. La composante v reste constamment faible, ce qui confirme l'hypothèse que la vitesse est radiale à partir du centre de la tache.

La valeur maximum de u est comprise entre 1,1 et 2,2 km/s. Elle varie nettement en fonction de la distance de la tache au centre du Soleil. Ceci résulte, sans doute, du fait que la profondeur géométrique de formation de la raie utilisée dépend de la distance au centre du Soleil. Nos déterminations sont donc effectuées à des niveaux différents dans la tache. Nous avons matérialisé ce résultat par le graphique donnant u_{max} en fonction de sin θ. Cet effet centre-bord, déjà signalé par Michard (4), est à rapprocher de la variation de l'effet Evershed avec la profondeur, étudié dans notre précédente Note (1).

(1) R. Servajean, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1158.
(2) G. Laborde, R. Michard et R. Servajean, *Ann. Astr.*, 20, 1957, p. 209-221.
(3) H. H. Plaskett, *M. N. R. A. S.*, 112, 1952, p. 414-424.
(4) R. Michard, *Ann. Astr.*, 14, 1951, p. 101-104.

(*Observatoire de Paris, Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Principe d'une théorie unitaire. Interprétation basée sur l'emploi d'une hypersurface d'un espace pentadimensionnel.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. Louis de Broglie.

La géométrie d'une sous-variété V^4 d'une variété différentielle V^5 munie d'une connexion linéaire permet, de définir une extension du groupe relativiste et de trouver des systèmes d'équations du champ à partir d'un principe variationnel. On retrouve comme cas particuliers les équations d'Einstein-Schrödinger, de M.-A. Tonnelat et de W. B. Bonnor.

1. Considérons une variété différentielle V^5 de classe C^2 (1), munie d'une connexion linéaire $\Gamma^{\alpha}_{\beta\gamma}$. Désignons par V^4 une sous-variété de V^5 représentée localement par

(1.1) $$\varphi^0(y^\alpha) = 0.$$

Désignons par $\varphi^i(y^\beta)$ des fonctions arbitraires de classe C^2 telles que le jacobien des $\varphi^\alpha(y^\beta)$ ne soit pas nul. Nous obtenons un système de coordonnées

(1.2) $$x^i = \varphi^i(y^\beta), \qquad x^0 = \varphi^0(y^\beta)$$

dans lequel V^4 a pour équation

$$x^0 = 0.$$

Nous pouvons définir les vecteurs

(1.3) $$v^\alpha = \frac{\partial y^\alpha}{\partial x^0} \qquad \text{et} \qquad v_\alpha = \frac{\partial x^0}{\partial y^\alpha}$$

qui sont liés par la relation

(1.4) $$v^\alpha v_\alpha = 1.$$

Dans le système des x^α, leurs composantes sont

(1.5) $$v^0 = 1, \qquad v^i = 0, \qquad v_0 = 1, \qquad v_i = 0.$$

Les transformations de V^5 qui conservent la forme de l'équation de V^4 et qui laissent invariantes les coordonnées de v^α — exprimées dans le système des x — sont

(1.6) $$x'^0 = x^0, \qquad x'^i = \psi^i(x^j) \quad (^6).$$

Nous ne considérons dans ce qui suit que les transformations (1.6) de V^5, transformations qui constituent un groupe isomorphe à Gl (4, R) et qui sont caractérisées par les matrices

$$B^{-1} = (B^\beta_{\alpha'})^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & A^{i'}_j \end{pmatrix}, \qquad \text{avec} \quad (A^{i'}_j) = \left(\frac{\partial x^{i'}}{\partial x^j}\right).$$

Pour ces transformations, la connexion $\Gamma^{\alpha}_{\beta\gamma}$ de V^5 induit sur V^4 une

connexion Γ^{i}_{jl} qui se transforme suivant la loi

$$\Gamma^{i'}_{j'l'} = \Gamma^{i}_{jl} A^{i'}_{i} A^{j}_{j'} A^{l}_{l'} + A^{i'}_{k} \partial_{l'} A^{k}_{j'}. \tag{1.7}$$

Désignons par $v_{\alpha;\beta}$ et par $v^{\alpha}{}_{;\beta}$ les tenseurs de V^5 définis par

$$v_{\alpha;\beta} = \partial_\beta v_\alpha - v_\rho \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}, \qquad v^{\alpha}{}_{;\beta} = \partial_\beta v^\alpha + v^\rho \Gamma^{\alpha}_{\rho\beta}.$$

Dans les systèmes de coordonnées considérés les tenseurs dérivés sur V^4 des tenseurs

$$-v_{\alpha;\beta}, \quad v^{\alpha}{}_{;\beta} \quad \text{et} \quad v^{\alpha}{}_{;\beta} v_\alpha$$

sont respectivement

$$m_{ij} = \Gamma^{0}_{ij}, \qquad p^{i}{}_{j} = \Gamma^{i}_{0j}, \qquad q_j = \Gamma^{0}_{0j}.$$

Appelons $\overline{\Omega}^{\alpha}_{\beta}$ et Ω^{i}_{j} les formes de courbure de V^5 et de V^4 ; $\overline{R}^{\alpha}{}_{\beta,\rho\lambda}$ et $R^{h}{}_{ijl}$ les tenseurs de courbure de ces variétés

$$\left\{\begin{aligned} &\overline{\Omega}^{\alpha}_{\beta} = d\omega^{\alpha}_{\beta} + \omega^{\alpha}_{\rho} \wedge \omega^{\rho}_{\beta} \equiv \frac{1}{2} \overline{R}^{\alpha}{}_{\beta,\rho\lambda}\, dx^\rho \wedge dx^\lambda \qquad (\omega^{\alpha}_{\beta} = \Gamma^{\alpha}_{\beta\rho}\, dx^\rho), \\ &\Omega^{i}_{j} = d\omega^{i}_{j} + \omega^{i}_{k} \wedge \omega^{k}_{j} \equiv \frac{1}{2} R^{i}{}_{j,hl}\, dx^h \wedge dx^l \qquad (\omega^{i}_{j} = \Gamma^{i}_{jl}\, dx_l). \end{aligned}\right. \tag{1.8}$$

Dans les systèmes de coordonnées considérés, nous obtenons sur V^4

$$\left\{\begin{aligned} &\overline{R}^{0}{}_{0,kl} = \partial_k q_l - \partial_l q_k + m_{ik} p^{i}{}_{l} - m_{il} p^{i}{}_{k}, \\ &\overline{R}^{i}{}_{0,kl} = \partial_k p^{i}{}_{l} - \partial_l p^{i}{}_{k} + \Gamma^{i}_{jk} p^{j}{}_{l} - \Gamma^{i}_{jl} p^{j}{}_{k} + p^{i}{}_{k} q_l - p^{i}{}_{l} q_k, \\ &\overline{R}^{0}{}_{j,kl} = \partial_k m_{jl} - \partial_l m_{jk} + m_{ik} \Gamma^{i}_{jl} - m_{il} \Gamma^{i}_{jk} + q_k m_{jl} - q_l m_{jk}, \\ &\overline{R}^{i}{}_{j,kl} = R^{i}{}_{j,kl} + p^{i}{}_{k} m_{jl} - p^{i}{}_{l} m_{jk} \end{aligned}\right. \tag{1.9}$$

et

$$\overline{R}_{jl} \equiv \overline{R}^{i}{}_{jil} = R_{jl} + p^{i}{}_{i} m_{jl} - p^{i}{}_{l} m_{ji},$$
$$\overline{R}_{0l} \equiv \partial_i p^{i}{}_{l} - \partial_l p^{i}{}_{i} + \Gamma^{i}_{ji} p^{j}{}_{l} - \Gamma^{i}_{jl} p^{j}{}_{i} + p^{i}{}_{i} q_l - p^{i}{}_{l} q_i.$$

Nous retrouvons les équations obtenues précédemment dans un calcul basé sur l'emploi d'un espace fibré.

2. *L'application de ces équations à la théorie unitaire du champ* se fait de la même façon dans les deux interprétations [2].

Pour des valeurs particulières de m_{ij}, $p^{i}{}_{j}$, q_j, g^{00}, g^{0i}, g^{i0} nous retrouvons les équations d'Einstein-Schrödinger [2], de M.-A. Tonnelat [3] et de W. B. Bonnor [4].

En particulier, cette dernière théorie suppose que

$$g^{00} \equiv 1, \qquad g^{0i} \equiv g^{i0} \equiv 0, \qquad p^{i}{}_{j} = \delta^{i}_{j}, \qquad m_{ij} \equiv -\frac{p^2}{3} g_{[ij]}.$$

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) EISENHART, *Non Riemannian Geometry.*

(2) EINSTEIN, *Louis de Broglie, Physicien et Penseur*, p. 312.

(3) M.-A. TONNELAT, *La théorie du champ unifié*, p. 129.

(4) W. B. BONNOR, *Proc. Roy. Soc.*, 226, A, 1954, p. 336.

(5) Les indices latins prennent les valeurs 1, 2, 3, 4.
Les indices grecs prennent les valeurs 0, 1, 2, 3, 4.

ÉLECTRONIQUE. — *Élimination de l'effet de temporisation thermique de la cathode sur un tube électronique, compensé par la grille.* Note (*) de M. **Yves Descamps**, transmise par M. Charles Camichel.

Faisant suite à une étude sur un compensateur de dérive des tubes amplificateurs, les auteurs proposent d'adapter celui-ci aux régimes transitoires, à l'aide de réseaux résistance-capacité. Ils tendent ainsi à supprimer l'effet de constante de temps thermique de la cathode du tube compensé, pour permettre une utilisation plus large du dispositif décrit, dans les étages d'amplification.

Nous avons envisagé, dans une précédente Note [1] la compensation des variations du courant anodique d'un tube électronique, dues au chauffage, à l'aide d'un dispositif reportant sur la grille du contrôle, une tension continue de correction proportionnelle au courant de chauffage. Ceci entraînait pour le tube un régime optimum, à faible courant anodique et forte résistance de charge, régime intéressant particulièrement les amplificateurs à courant continu. Nous rappelons sur la figure 1, le schéma de principe de ce dispositif.

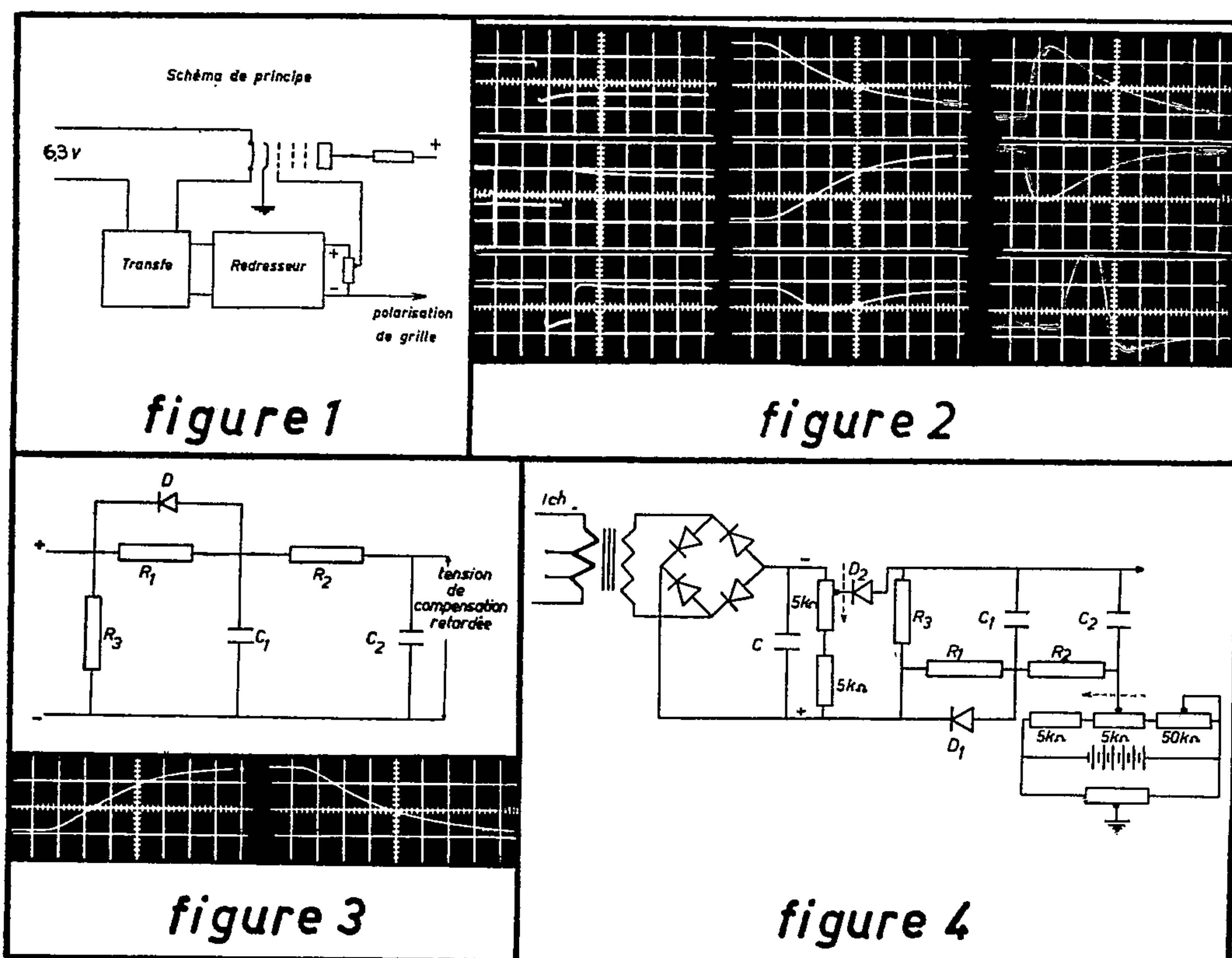
Après avoir étudié les conditions de régulation puis de fonctionnement, nous avions constaté que la constante de temps de la cathode du tube amplificateur introduisait une avance à la compensation.

Pour mettre celle-ci en évidence, nous avons effectué des relevés d'oscillogrammes en soumettant l'ensemble tube amplificateur plus régulateur à des échelons et impulsion de courant de chauffage. La durée de balayage est de 20 s environ. La figure 2 représente, à gauche, les échelons appliqués au filament, de plus et moins 10 %, et une impulsion de même amplitude, de 2 s de durée. Au centre, la réponse du tube seul; la constante de temps thermique de la cathode temporise la variation suivant une courbe caractéristique à coefficients exponentiels; les courbes figurant ici, sont celles du courant anodique. A droite, la réponse de l'ensemble régulé. Nous constatons une montée rapide du courant anodique (dans l'oscillogramme en haut et à droite) correspondant à une variation négative du courant de chauffage, donc cette montée provient de la tension de correction qui est appliquée en phase avec le courant anodique et en opposition de phase avec l'échelon du chauffage. Puis l'anode reprend son potentiel initial en suivant une courbe dont l'allure est celle donnée par le tube seul (en haut au centre).

Nous avons pensé retarder l'action du régulateur, de façon à annuler l'effet de temporisation de la cathode. Pour ce faire, nous avons utilisé des réseaux résistance-capacité retardateurs [2].

Le réseau à une maille est à écarter par le fait que la courbe qu'il donne, décolle de l'axe des temps avec un angle α, tel que $\mathrm{tg}\alpha = V_0/RC$. Or la courbe enregistrée fait un angle nul avec ce même axe.

Si nous ajoutons une maille identique à la première, nous obtenons un réseau à deux cellules, montage qui a été adopté. En effet, celui-ci donne une forme de courbe adéquate. Appelons i_1 et i_2 les courants instantanés traversant respectivement les boucles $R_1 — C_1$ et $C_1 — R_2 — C_2$ et soient v_1 et v_2 les tensions aux bornes de C_1 et C_2. Au temps $t = 0$ nous avons



$v_1 = 0$, la capacité C_1 se comportant comme un court-circuit. Donc la deuxième maille n'est pas mise sous tension et $i_2 = 0$. D'autre part, nous avons

$$dv_1 = R_2\, di_2 + \frac{i_2}{C_2}\, dt \qquad \text{et} \qquad dv_2 = \frac{i_2}{C_2}\, dt.$$

Pour $t = 0$:

$$di_2 = \frac{1}{R_2}\, dv_1 \tag{1}$$

et

$$\frac{dv_2}{dt} = 0. \tag{2}$$

De (1) nous déduisons que la capacité C_2 est traversée par un courant d'accroissement instantané $V_0/R_1R_2C_1$. La tension aux bornes, nulle au départ, part tangentiellement à l'axe des temps, la tangente étant donnée par l'équation (2). La courbe $v_2(t)$ présente ensuite un aspect similaire

à celui de la courbe que nous avons enregistrée avec le tube sans régulation. On modèle la forme en agissant sur les valeurs de R_1, R_2, C_1 et C_2. Afin d'obtenir une caractéristique de décharge du circuit identique à la charge, nous avons adopté le schéma de la figure 3. Sous ce schéma sont représentés les oscillogrammes correspondants.

Le fonctionnement du montage est le suivant. Pendant la charge, la diode D ne conduit pas et R_3 se trouve aux bornes du redresseur de la figure 1. Pendant la décharge R_1 est shunté par D qui conduit, R_3 joue alors le rôle de R_1. En pratique nous aurons donc $R_3 = R_1$. Les valeurs adoptées pour R_1 et R_2 varient de 10 à 100 kΩ et C_1 et C_2 de 25 à 100 μF suivant le type de tube amplificateur.

De façon à permettre un réglage de la compensation, nous avons prévu un transformateur courant-tension à prises au primaire, le réglage fin se faisant sur un potentiomètre placé aux bornes du redresseur. Cette mise au point faisant varier la polarisation initiale du tube amplificateur, nous avons prévu un dispositif qui opère un rattrapage automatique de cette variation. A cet effet, nous avons jumelé avec le potentiomètre de réglage fin, un potentiomètre agissant sur la polarisation, mais en sens opposé.

Le montage définitif est obtenu sur la figure 4. Nous y retrouvons les particularités décrites ci-dessus, à l'exception de la diode D_2 qui évite pendant la décharge de shunter R_3 par le potentiomètre de réglage. Celui-ci est jumelé avec la compensation de la polarisation dans le sens des flèches.

Cette adaptation du régulateur au régime transitoire, permet de réduire l'action des variations d'un secteur instable sur le chauffage d'un tube électronique dans le rapport de cent à un. La grille sur laquelle on applique la régulation peut recevoir un signal; il suffit de placer une résistance élevée entre le dispositif et la grille, ce signal y étant appliqué directement.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) C. Curie et Y. Descamps, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 278.

(2) J. G. Thomason, *Linear Feedback Analysis*.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres de vibration et structure de cyanures de mercure simple et complexes.* Note de MM. **Henri Poulet** et **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons étudié le spectre de Raman et le spectre d'absorption infrarouge des composés suivants :

1. *Cyanure mercurique* $Hg(CN)_2$. — Le spectre de Raman de la solution dans l'eau se compose de trois raies :

Nombre d'ondes (cm^{-1})	274 ± 1	414 ± 1	2196 ± 1
Intensité	m	f	F
Polarisation	D	P	P
Mode de vibration ([1])	ν_3	ν_2	ν_1

P désigne une raie polarisée, D une raie dépolarisée. La raie 414 cm^{-1} n'avait pas encore été observée. Sa valeur confirme celle (415 ± 5 cm^{-1}) que Jones ([2]) avait déduite des bandes de combinaison observées en absorption. La polarisation des raies, ainsi que l'alternance des fréquences de diffusion et d'absorption ([2]), montrent que la molécule est linéaire et symétrique (groupe $D_{\infty h}$).

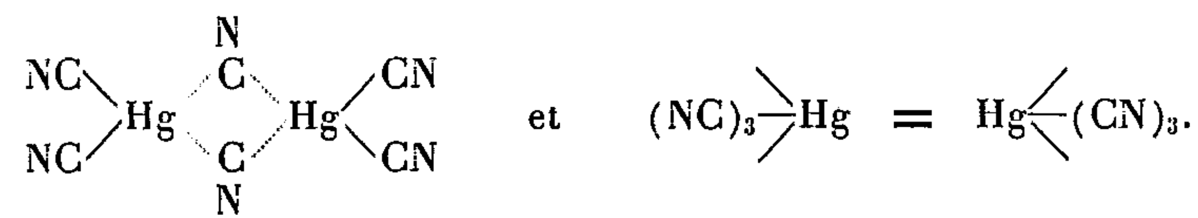
2. *Cyanure double de mercure et de potassium* $K_2[Hg(CN)_4]$. — Il cristallise dans les solutions aqueuses contenant un mélange de 1 mol de $Hg(CN)_2$ et de 2 mol de KCN. L'emploi d'orbitales s et p du mercure pour former les liaisons avec CN laisse prévoir une structure de l'ion $[Hg(CN)_4]^{2-}$ en tétraèdre régulier (groupe T_d) et neuf vibrations fondamentales ([3]). Les deux vibrations A_1 et les deux E sont actives en diffusion seulement; les quatre vibrations F_2 sont actives à la fois en diffusion et en absorption; la vibration F_1 est inactive. Dans les cristaux, qui appartiennent au groupe O_h, les deux ions $[Hg(CN)_4]^{2-}$ de la maille conservent la symétrie T_d; mais le couplage par rapport au centre dédouble chaque oscillation en g et u, produisant en principe une séparation de fréquences des vibrations actives à la fois en absorption et en diffusion. De plus, il doit apparaître une fréquence nouvelle, de type F_{2g}, active en diffusion, provenant des translations symétriques des deux ions $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Les résultats sont les suivants :

Diffusion (solution).					235	280 (?)		332	2148	
» (cristal)..	34	86	118		238	275 (?)		335	2149	
Intensité		m	F		f	f		m	F	
Absorption (cristal).				234			328			2152
Type	?	F_{2g}	E_g	F_{1u}	F_{2g}		F_{1u}	A_{1g}	$A_{1g}+F_{2g}$	F_{1u}

Le type des raies de diffusion se détermine d'après leur polarisation dans le monocristal ([4]). La raie 34 cm^{-1} est probablement celle de type F_{2g} particulière à l'état cristallin. Des spectres analogues aux précédents

s'observent pour les composés isomorphes : $K_2[Zn(CN)_4]$ (92, 125, 317, 347, 2157 cm^{-1} en diffusion; 314, 354 et 2157 cm^{-1} en absorption) et $K_2[Cd(CN)_4]$ (43, 87, 122, 255, 327 et 2149 cm^{-1} en diffusion; 245, 314 et 2153 en absorption).

3. *Cyanure double de mercure et de potassium* $K_2[Hg_2(CN)_6]$. — On l'obtient en solution dans l'eau, en dissolvant des nombres égaux de molécules de $Hg(CN)_2$ et de KCN. Des mesures de température de congélation et de conductivité ([5]) n'ont pas permis de distinguer entre la formation d'un mélange de $K_2[Hg(CN)_4]$ et de $Hg(CN)_2$ ou celle d'un composé $K_2[Hg_2(CN)_6]$. La comparaison des spectres des solutions avec les spectres décrits plus haut montre que c'est la deuxième hypothèse qui doit être retenue, car il apparaît, entre 2140 et 2 200 cm^{-1}, région des vibrations de valence CN, trois raies de diffusion et deux bandes d'absorption. Mais lorsqu'on veut préciser la structure de l'ion $[Hg_2(CN)_6]^{2-}$, on rencontre une difficulté due à ce que les deux atomes de mercure étant dans un état d'oxydation formel + 2, il n'y a pas assez d'électrons pour emplir toutes les orbitales de liaison. Les deux formules suivantes sont possibles :



La première comprend deux groupes CN formant ponts. Leurs liaisons avec les atomes de mercure pourraient être des coordinences; mais cela demanderait un apport d'énergie, pour modifier l'hybridation des orbitales des atomes de carbone et l'azote serait deux fois covalent; en outre, la modification des liaisons CN dans ces deux groupes devrait entraîner un abaissement notable de la fréquence de valence, ce qu'on n'observe pas. Il serait plus satisfaisant d'admettre que les liaisons entre ponts et atomes de mercure se font par des orbitales moléculaires délocalisées à trois centres, analogues à celles des composés B_2H_6 ([6]) ou $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ ([7]). Dans les deux cas, la disposition tétraédrique des valences entraîne, pour la première formule, la symétrie V_h. Les groupes CN terminaux ont alors la symétrie C_s et leur vibration de valence doit donner naissance, par couplage, à deux raies de diffusion, de types A_g et B_{1g}, et à deux bandes d'absorption, de types B_{2u} et B_{3u}. Les groupes CN formant ponts ont la symétrie C_{2v} : leur vibration de valence doit donner une raie de Raman A_g et une bande infrarouge B_{1u}. On devrait donc observer, dans la région 2 000 cm^{-1}, trois bandes d'absorption et trois raies de diffusion, dont deux polarisées.

La seconde formule de structure donne à l'ion complexe une configuration de symétrie D_{3h} ou D_{3d}; elle nécessite, pour chaque atome de mercure, la promotion d'un électron $5d$ dans l'orbitale hybride $6sp^3$ vacante; la liaison Hg—Hg est alors double. Dans les deux cas, les

groupes CN ne forment qu'une famille et la vibration de valence CN donne quatre vibrations fondamentales par couplage. Mais l'activité en diffusion (R) et en absorption (I) de ces vibrations est différente dans les deux cas, ainsi que la polarisation des raies de diffusion. Les prévisions sont les suivantes :

	Mode de vibration (¹)...	ν_1.	ν_5.	ν_7.	ν_{10}.
D_{3h}	Type	A'_1	A''_2	E'	E''
	Activité	R(P)	I	I, R(D)	R(D)
D_{3d}	Type	A_{1g}	A_{2u}	E_u	E_g
	Activité	R(P)	I	I	R(D)

L'expérience montre que la solution donne, vers 2100 cm^{-1}, trois fortes raies de diffusion et deux bandes d'absorption, dont l'une coïncide avec une raie de diffusion :

Absorption..	2148 ± 2	2158 ± 4		
Diffusion....	2147 ± 1 (D)		2166 ± 1 (D)	2195 ± 1 (P)
Type.......	E'	A''_2	E''	A'_1

Cette étude permet donc de conclure qu'il existe des ions $[Hg_2(CN)_6]^{2-}$, qu'ils ont la symétrie D_{3h} et que les fréquences observées ont le type indiqué ci-dessus.

(1) Les notations sont celles de HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, New-York, 1949.
(2) *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1578.
(3) Pour la description et la notation de ces vibrations, *voir* par exemple, J.-P. MATHIEU, *J. inorg. and nuclear Chemistry*, 8, 1958, p. 33.
(4) L. COUTURE et J.-P. MATHIEU, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521.
(5) H. GROSSMAN et P. VON DER FORST, *Ber. d. dtsch. chem. Ges.*, 37, 1904, p. 4141.
(6) C. A. COULSON, *Valence*, Oxford, 1956.
(7) M. EL-SAYED et R. K. SHELINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1955, p. 702.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Perturbation de la bande fondamentale de vibration-rotation de* ClH, *dans des mélanges avec des gaz neutres sous hautes pressions : Étude de l'effet de la température.* Note (*) de MM. **Hai Vu** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude entre + 250 et — 80° C environ des solutions diluées de ClH, dans N_2 et A gazeux comprimés jusqu'à 1150 atm. Le spectre est très sensible aux variations de la température. Avec N_2 un maximum aigu est observé à basse température. La différence entre l'effet de N_2 et de A serait liée à la symétrie des potentiels d'orientation discutée par L. Galatry.

Nous avons observé (1), (2), (3), (4), (5) que lorsqu'on comprime un gaz polaire (ClH ou FH ou BrH) par de l'azote, il apparaît entre les deux branches P et R de la bande fondamentale du gaz polaire une large bande centrale dont le maximum se situe à peu près à l'emplacement de la branche Q interdite. L'intensité de ce maximum dépend du moment dipolaire du gaz actif. L'argon et l'oxygène employés comme gaz compresseur ne donnent qu'un comblement entre les branches P et R. Cette étude n'avait été faite jusqu'ici qu'à la température ambiante. Le maximum n'était alors observable qu'à une pression où la structure de rotation du ClH avait déjà presque disparu et où le maximum lui-même était très élargi; de sorte qu'il n'était pas possible de le localiser exactement et de savoir si c'était bien une branche Q ou non. De plus la différence de comportement entre l'azote, l'argon et l'oxygène rendait l'interprétation encore plus difficile.

Dans le but de mieux connaître ce phénomène nous avons donc repris cette étude sur ClH sous trois aspects différents :

I. Effet de la température sous haute pression.

II. Spectres aux basses températures et sous pressions modérées.

III. ClH dissous dans l'azote, l'argon et l'oxygène liquides ou solides.

La présente Note donne le résultat relatif à l'effet de la température sous haute pression. Les autres résultats seront présentés dans des Notes ultérieures.

Pour cette étude nous avons employé une bombe en acier inoxydable 18-8 de 5 cm d'épaisseur, munie de fenêtres de corindon et pouvant supporter une pression de 2 000 kg/cm². Les gaz employés sont du type commercial le plus pur (6). Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil Perkin Elmer 112 C à double passage quelque peu modifié (7) et muni d'un prisme de LiF.

La pression partielle de gaz chlorhydrique employée varie entre 200 mm Hg et 1 atm à 20° C selon les cas. Nous avons pu travailler entre — 95° C (température où la tension de vapeur de ClH est supérieure à 330 mm Hg) et + 250° C. L'acier inoxydable 18-8 semble résister très bien à la corrosion

jusqu'à cette température. Nous vérifions à chaque expérience qu'après le retour à la température ambiante on retrouve le même spectre.

Les figures suivantes montrent l'évolution de la bande fondamentale de ClH quand on fait varier la température en maintenant constantes les densités de ClH et N_2.

La figure 1 (0,9 am. ClH + 372 am. N_2) montre que le maximum central diminue quand la température augmente et qu'à 250° C il disparaît presque complètement. En même temps les branches P et R s'élargissent à cause du changement dans la population du niveau d'énergie.

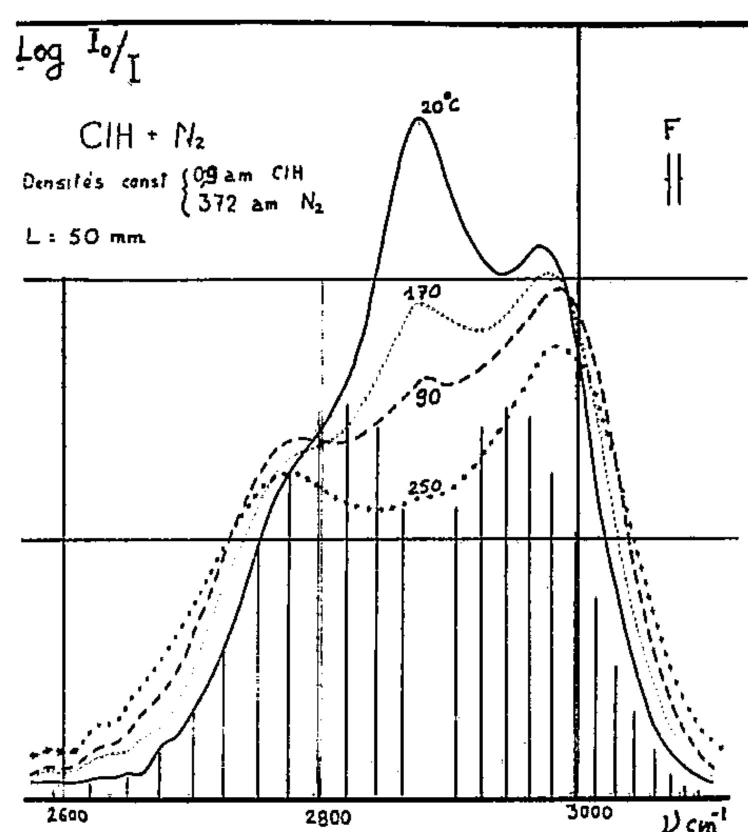


Fig. 1.

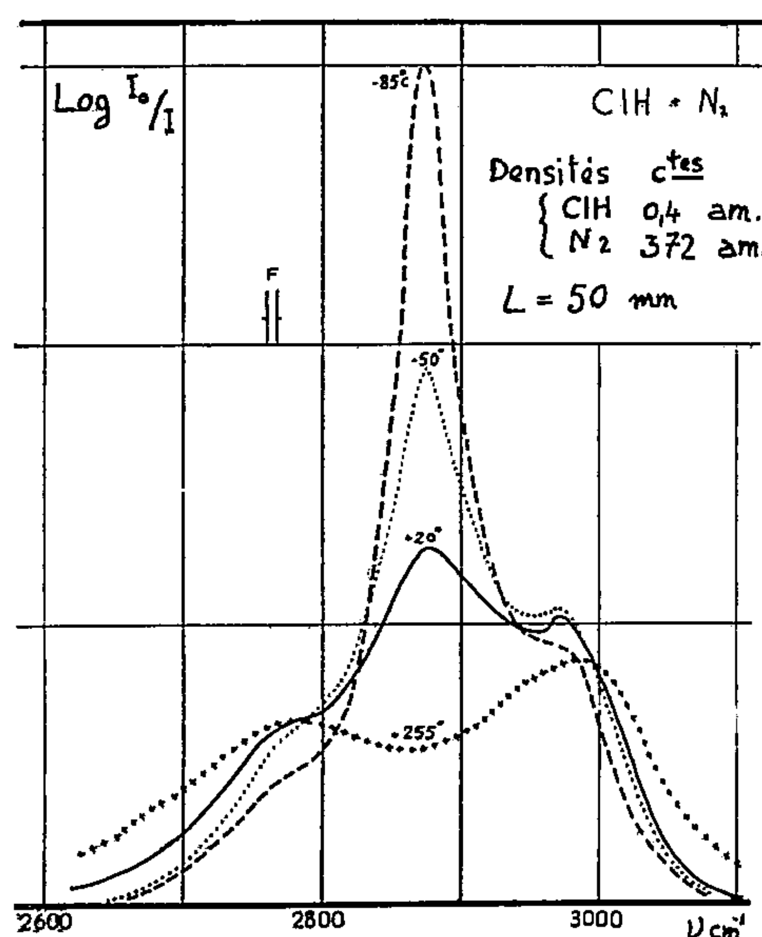


Fig. 2.

La figure 2 (0,4 am. ClH + 372 am. N_2) montre que le maximum augmente très rapidement lorsque la température décroît. En même temps les branches P et R, outre le rétrécissement dû au changement dans la population du niveau d'énergie, diminue d'intensité et semble se résorber de plus en plus au profit du pic central.

Dans le cas de ClH comprimé par l'argon (*fig.* 3) entre — 80 et + 240° C il y a bien augmentation du comblement central quand la température s'abaisse, mais l'évolution de la région centrale est loin d'être aussi frappante que dans le cas de N_2.

Les résultats montrent clairement que la perturbation est très sensible aux variations de la température. Cela fait penser qu'il s'agit très certainement d'un phénomène d'orientation mutuelle. Une discussion qualitative plus détaillée peut être faite en utilisant les considérations développées récemment par L. Galatry [5]. Dans le cas du couple ClH-N_2 il existe un potentiel d'orientation dû à l'interaction dipôle-quadrupôle dont l'asymétrie causerait la levée de l'interdiction de la règle de sélection

$\Delta J = 0$. Dans le cas ClH-A le potentiel d'orientation est dû essentiellement aux forces de dispersion et a, en première approximation une forme symétrique et l'interdiction $\Delta J = 0$ subsisterait.

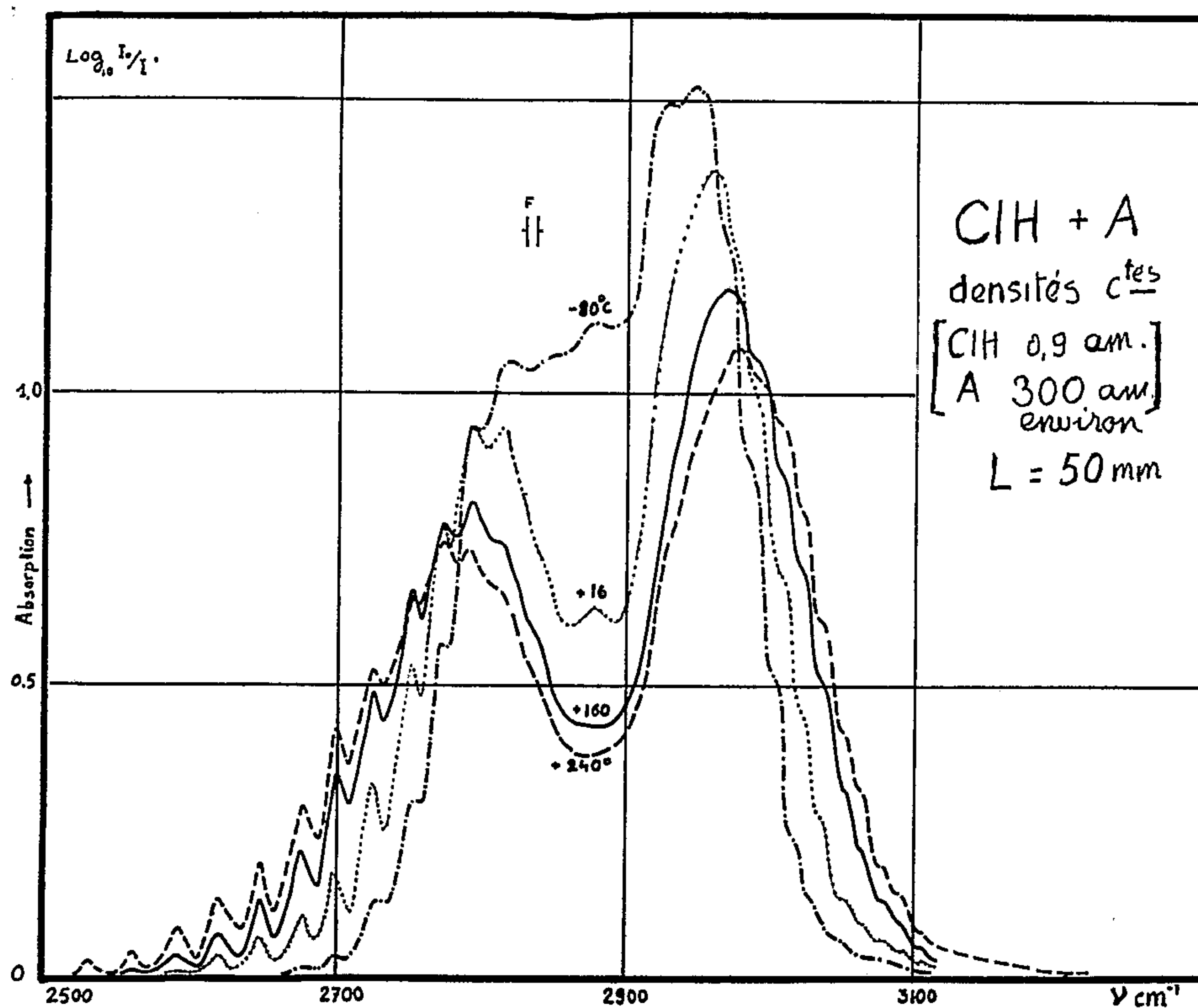


Fig. 3.

Il est très probable que les formes des bandes observées en solution ([8]) ont une origine analogue et sont intimement liées aux phénomènes d'orientation mutuelle.

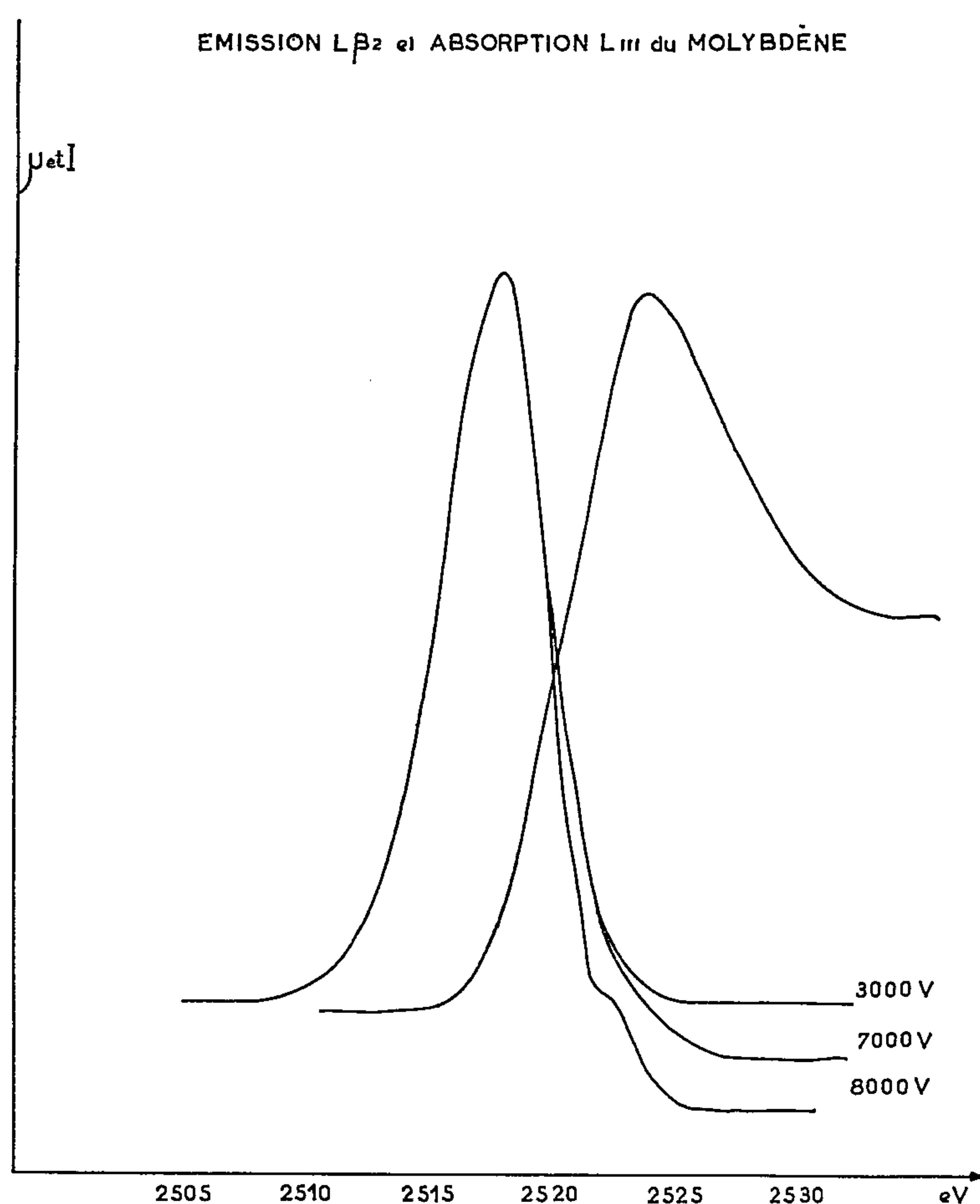
(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin, B. Vodar *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1481,
([2]) R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, S. Robin, B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 58.
([3]) R. Coulon, B. Oksengorn, B. Vodar, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 964.
([4]) L. Galatry, B. Vodar, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1072.
([5]) L. Galatry, *Thèse Doctorat d'Etat*, Paris 1958.
([6]) The Matheson Co. East Rutherford, N. J.
([7]) R. Coulon, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 343.
([8]) Josien M. L., Sourisseau G., *Bull. Soc, Chim. Fr.*, 1955, p. 178.

RAYONS X. — *Remarques sur l'émission* $L\beta_2$ *et l'absorption* L_{III} *du molybdène* (42). Note (*) de M. **Pierre Callon**, présentée par M. Francis Perrin.

Des expériences ont été faites en vue d'étudier la forme de la raie d'émission $L\beta_2$ du molybdène. D'autre part, la position de la discontinuité L_{III} de ce métal a été précisée.

I. B. Borovski, dans une étude récente de l'émission $L\beta_2$ du molybdène ([1]) suggérait que la répartition d'intensité de cette raie était symétrique. L'asymétrie qui était apparue dans certaines expériences aurait



été due au fait de la déformation de la raie par suite de l'absorption propre dans l'anticathode à des tensions élevées.

C'est au cours de discussions qui eurent lieu au laboratoire de Chimie physique entre M[lle] Cauchois et M. Borovski, lors de son dernier passage à Paris, que prit naissance l'idée d'une telle étude en vue de confirmer

ou d'infirmer cette suggestion. Cette étude a été menée expérimentalement en utilisant un spectrographe à rayons X fonctionnant dans le vide (2), qui utilisait la réflexion sur un cristal de quartz taillé parallèlement à la face et courbé sous 25 cm de rayon. Ce dispositif nous a permis d'obtenir des clichés sur lesquels la dispersion était de 24,5 eV/mm.

Ces clichés ont été dépouillés à l'aide d'un microphotomètre de Chalonge modifié (3). A partir des enregistrements microphotométriques nous avons pu tracer avec précision les courbes en densité, tous les noircissements se trouvant dans la région de réponse linéaire de la plaque photographique.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure ci-dessus : sur les courbes on voit très nettement mis en évidence le phénomène de l'absorption propre dans l'anticathode pour différentes tensions appliquées à la cathode. Mais si l'on constate une nette diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie $L\beta_2$ pour un accroissement de la tension d'excitation, on voit par contre que l'asymétrie de la raie subsiste pour des tensions basses telles qu'aucun phénomène d'absorption propre ne soit décelable. Nous avons alors trouvé une largeur à mi-hauteur de $5 \pm 0{,}2$ eV et un indice d'asymétrie de 1,2. La largeur empirique à la base (au sens de Skinner) est de 9 eV. La théorie des électrons libres donne une largeur de bande de 6 eV.

La discontinuité d'absorption L_{III} a été obtenue à partir de couches très minces de métal pur (de l'ordre de 1000 Å) évaporé sur support d'aluminium. Sur cette discontinuité une raie blanche très importante est visible; ceci n'est pas étonnant car le molybdène, métal de transition, possède des lacunes dans sa bande $4\,d$ (4). Le minimum de cette raie blanche (maximum du coefficient d'absorption) est situé à 6 eV, du sommet de la bande $L\,\beta_2$, la discontinuité elle-même très difficile à préciser étant à environ 2 eV de ce même sommet.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) I. B. Borovski et P. Gurov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 21, nº 10, 1957, p. 1401.

(2) A. Ganson et M. Montel, *J. Phys. Rad.*, 19, nº 12, 1958, p. 171 A.

(3) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.

(4) Y. Cauchois et N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 1261.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effets d'impuretés dans le chlorate de sodium par la résonance quadrupolaire nucléaire.* Note de MM. **Albert Douillet** et **Bernard Dreyfus**, transmise par M. Louis Néel.

De faibles concentrations d'impuretés élargissent et déplacent la résonance du ^{35}Cl dans ClO_3Na. Ces phénomènes sont interprétés par des perturbations du réseau cristallin et dans le cadre de la théorie élastique.

Nous avons étudié l'influence de faibles concentrations de BrO_3Na sur la raie de résonance quadrupolaire de ^{35}Cl dans ClO_3Na. Cette étude fait suite aux travaux effectués par l'un d'entre nous sur la résonance de brome dans le paradibromobenzène, contenant diverses impuretés.

La fréquence de résonance du ^{35}Cl (29,94 Mc/s à 21° C) se prête davantage à un montage détecteur du type « autodyne » et permet ainsi une meilleure fidélité sur la forme de la raie facilitant une étude systématique dont nous présentons ici les résultats préliminaires.

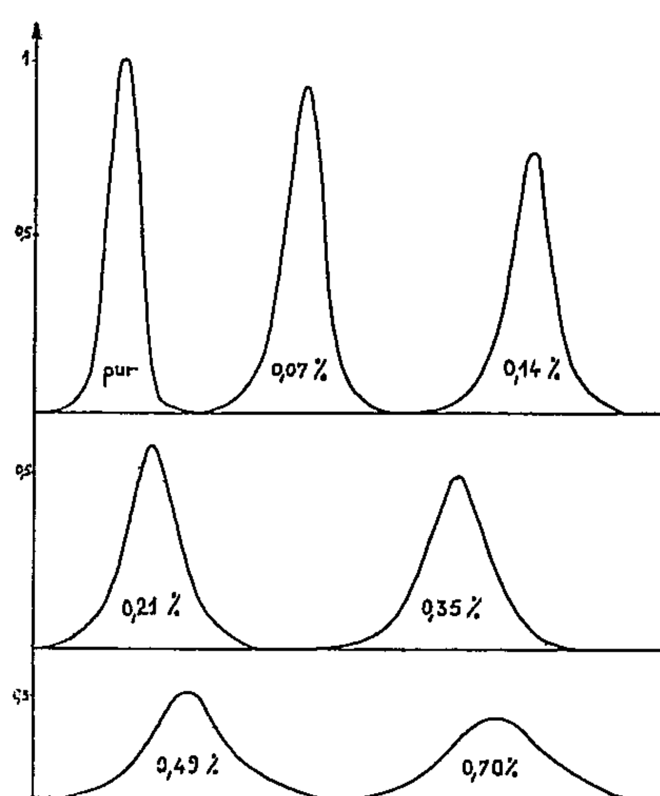


FIG . 1

Technique expérimentale. — L'enregistrement direct des courbes d'absorption par modulation Zeeman (*fig.* 1) rend le dépouillement plus sûr qu'à partir des courbes dérivées premières et donne une meilleure sensibilité pour les signaux larges, puisque l'amplitude maximum de l'absorption varie comme l'inverse de la largeur de raie, alors que la déviation maximum pour la dérivée varie comme l'inverse du carré.

Les échantillons ont été préparés par refroidissement de solutions mixtes, donnant des poudres fines que nous avons recuites.

Résultats. — Sur la figure 3 est représentée l'intensité relative I/I_0 de la résonance (mesurée par l'aire de la courbe d'absorption) en fonction de la concentration moléculaire en BrO_3Na.

Comme on le sait [*cf.* (1) par exemple] dans le cas d'une solution solide désordonnée, la loi est donnée par

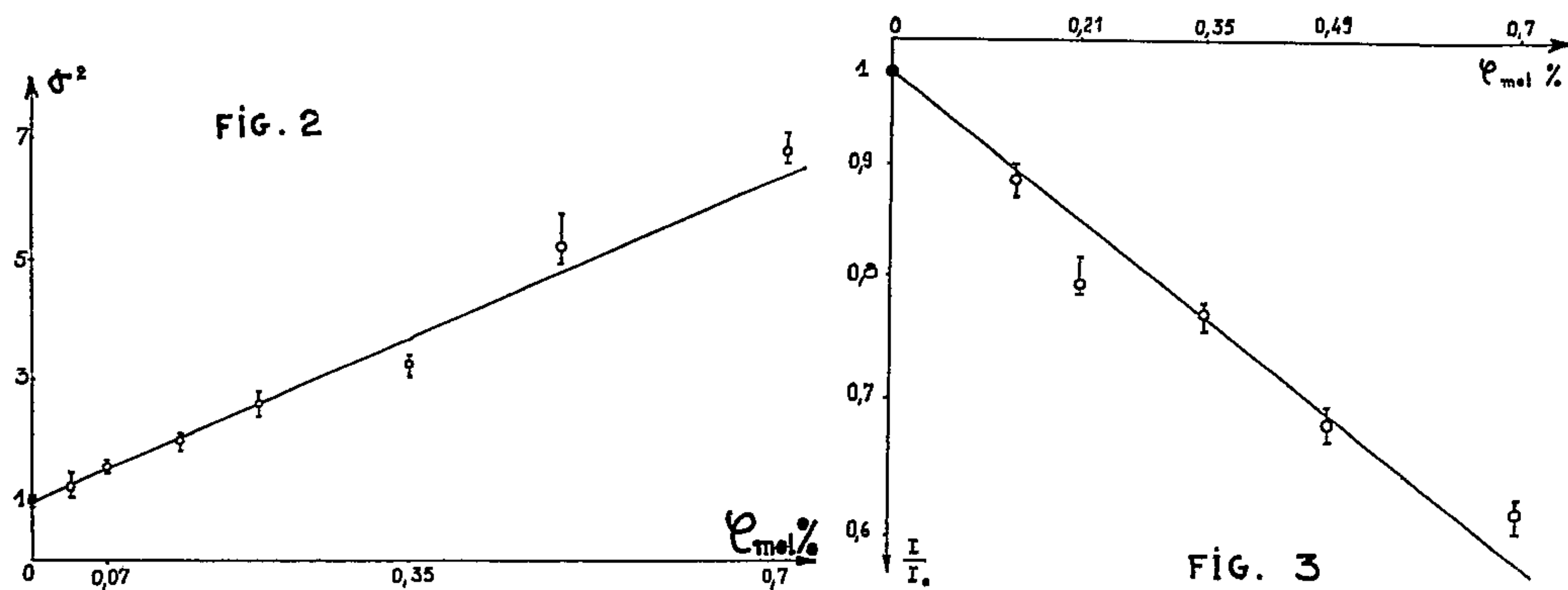
$$\operatorname{Log}\frac{I}{I_0} = -(N+1)\,c,$$

c est la concentration moléculaire de l'impureté;

N est le nombre total des molécules pures entourant une impureté et dont la résonance n'est plus observable à la suite d'une trop grande variation de fréquence.

La loi linéaire est assez bien vérifiée et donne $N \sim 80$.

La structure de ClO_3Na est cubique avec quatre atomes de chlore par maille dont les coordonnées sont à peu près (0, 0, 0), ($a/2$, 0, $a/2$), ($a/2$, $a/2$, 0), (0, $a/2$, $a/2$).



Le nombre d'atomes de chlore dont la distance à (0, 0, 0) est inférieure ou égale à δ a été calculé :

δ............	$\frac{a}{\sqrt{2}}$.	a.	$a\sqrt{\frac{3}{2}}$.	$a\sqrt{2}$.	$a\sqrt{\frac{5}{2}}$.	$a\sqrt{3}$.	$a\sqrt{\frac{7}{2}}$.
N..........	12	18	42	54	78	86	134

On voit que la perturbation créée par l'impureté s'accorde assez bien avec la nature discontinue des couches et qu'on peut estimer à $a\sqrt{3}$ le rayon de la sphère critique, soit 11,3 Å.

Sur la figure 2 est représentée la variation du second moment centré et normé en fonction de la concentration. La loi est linéaire avec une très bonne approximation

$$\sigma^2 = \sigma_0^2(1 + \Delta_2 c),$$

où σ_0^2 est le second moment de la raie du ClO_3Na pur, et $\Delta_2 = 750$.

Appliquons la théorie de l'élasticité à la déformation à longue distance et appelons $\Delta\nu_c = k\sigma_0$ le déplacement de fréquence occasionné par l'impureté à la surface de la sphère critique.

On doit avoir (2)

$$\Delta_2 = k^2 N, \qquad \text{d'où} \qquad k = 3,1.$$

Si l'on admet que la raie de l'échantillon a une forme gaussienne la largeur à mi-hauteur vaut 2,36 σ_0 et $\Delta\nu_c = 1{,}3\,\Delta\nu_0$, ce qui est un résultat tout à fait acceptable : les atomes intérieurs à la sphère critique étant déplacés d'une fréquence supérieure à 1,3 $\Delta\nu_0$ (et même en général nettement supérieure à cause de la discontinuité des couches) deviennent inobservables.

Nous avons observé également une légère diminution de la fréquence de résonance à mesure que la concentration en impureté croît. Cette diminution est de l'ordre de 1,6 kc pour $c = 7.10^{-3}$. La formule obtenue dans le cadre de la théorie élastique

$$\overline{\Delta\nu} = k\sigma_0 c\mathrm{N}\,|\,\mathrm{Log}\, c\mathrm{N}\,|$$

prévoit une variation égale à 1,53 kc, si l'on prend $\Delta\nu_0 = 1{,}2$ kc, l'accord est donc excellent.

Comme le laisse prévoir la valeur importante de N, il est impossible d'observer les effets dynamiques, importants seulement au voisinage de l'impureté. C'est ce que nous avons constaté par des mesures à l'azote liquide, où les résultats ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus à température ordinaire.

Enfin un problème intéressant est posé par la forme des raies, qui demeurent symétriques. On a affaire à un élargissement inhomogène par la dispersion des gradients de champ statiques qui n'a aucune raison d'être symétrique. Cependant il faut noter que cette dispersion des gradients de champ a lieu à l'échelle *atomique* et qu'elle est au plus comparable à l'interaction dipolaire entre les noyaux. On a là une circonstance différente de celle obtenue en résonance nucléaire où l'inhomogénéité du champ directeur a l'échelle *macroscopique*. Dans les conditions présentes les interactions dipolaires peuvent servir de lien entre les noyaux et imposer un caractère collectif à la résonance, nous avons vérifié ce point de vue sur un modèle analogue de résonance nucléaire dans des champs H_0 et $H_0 + \Delta H$. On trouve que les troisième et quatrième moments dépendent de la distribution des noyaux des deux espèces (séparés ou mélangés). Ce calcul fera l'objet d'une publication ultérieure.

(1) B. DREYFUS, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 683.
(2) *Loc. cit.* (1), p. 719 et suiv.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

ÉNERGIE ATOMIQUE. — *Stockage des déchets atomiques dans les calottes glaciaires de la Terre.* Note (*) de M. **Bernhard Philberth**, présentée par M. Francis Perrin.

Sur une superficie glaciaire de 10^5 km², on peut déposer pendant 100 ans les déchets d'usines atomiques dont la puissance utile = 10^{12} W. Le Groenland seul y suffirait. Mais l'Antarctique nous offre ses étendues glaciaires > 10^7 km². On diminuerait la quantité de chaleur dégagée par les déchets en les entreposant avant de les larguer. Ceci nous donne encore une réserve de $\cong$ 2 ordres de grandeur.

On ne connaît jusqu'à présent aucun moyen offrant des garanties de sécurité admises par tous, permettant d'éliminer de grandes quantités de produits radioactifs et d'attendre la mise au point de techniques économiques. Le problème des déchets peut compromettre, à l'avenir, l'approvisionnement mondial en énergie et la science doit s'efforcer de le résoudre.

Pour cette raison, B. Philberth dans *Atomkern-Energie* (*H.* 11 décembre 1956) propose de remplir, avec les déchets radioactifs (10^4 à 10^6 C/t), des récipients en forme de bombe de 10 à 10^{-2} t et de larguer ceux-ci au-dessus des calottes glaciaires de l'Antarctique ou du Groenland aux points d'épaisseur maximum de la glace. L'épaisseur de la glace y atteint plus de 3 km et la température annuelle moyenne est inférieure à — 20° C; en outre, des précipitations continuelles y favoriseraient particulièrement ce procédé.

Les précipitations s'y déposent à la surface en couches profondes et bien compressibles de neige tassée (densité près de la surface : 0,35 g/cm³; à 20 m de profondeur : 0,67 g/cm³; à une profondeur supérieure : 0,92 g/cm³). Pour cette raison on peut supposer que les bombes pénétreraient dans la glace jusqu'à une profondeur d'environ 20 m sans sujétions importantes d'ordre mécanique. Les bulles d'air enfermées dans la neige tassée ne communiquent plus entre elles à partir d'une profondeur d'environ 15 m.

Les basses températures empêchent la formation d'eau et la glace qu'on peut considérer comme un liquide particulièrement visqueux ou comme un solide plastique referme immédiatement toutes les fissures qui peuvent se produire. Cela empêche les particules éliminées de faire retour dans le cycle naturel de la matière, danger auquel on s'expose quand on dépose les déchets au fond de la mer ou quand on les enterre.

Dans les passages qui suivent, nous allons traiter sur la base des données réunies ci-dessous (*voir* la fin de l'article) les problèmes suivants :

1. Durée du séjour des déchets dans la glace; 2. diffusion; 3. élévation maximale de la température à l'intérieur des couches de neige tassée; et 4, élévation maximale de la température à la surface du sol.

1. La viscosité de la glace est si grande et le dégagement de chaleur de chaque bombe si minime que la pénétration des bombes au sein de la masse de glace reste insignifiante. La durée du séjour des bombes dans la

glace est donc déterminée par la seule vitesse du mouvement vertical et horizontal de la glace; celui-ci est déterminé à son tour par l'apport continuel des précipitations et par l'expulsion latérale due à l'usure des bords de la banquise :

$$t_c > (2/3)(\mathrm{H}/\mathrm{N}) \ln (r/x).$$

Pendant ce séjour les déchets sont recouverts par des couches de glace de plus en plus épaisses et se déplacent vers le bord de la masse de la banquise. La durée minimale de ce séjour est supérieure à 10^{12} s (30 000 ans) pendant lesquels la radioactivité des déchets disparaît totalement.

2. Au cas où les bombes seraient endommagées, des particules radioactives pénétreraient dans la glace et une partie d'entre elles diffuserait jusqu'à la surface qui se renouvelle continuellement par suite des précipitations :

$$\mathrm{V} < 2\, e^{-\frac{\mathrm{Z}n}{\mathrm{D}}\left(\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+\frac{\nu}{n^2 t}}\right)} \qquad \text{aussi} \quad \mathrm{V} \leqq e^{-\frac{\mathrm{Z}n}{\mathrm{D}}}.$$

Comme cette diffusion est inférieure à 10^{-50}, elle ne constituerait pas un danger, même si toutes les bombes venaient à être endommagées après l'atterrissage.

3. La quantité de chaleur dégagée par les déchets durant leur décroissance totale est en partie transmise à la surface et en partie absorbée par la masse de glace formée par les précipitations. Par conséquent, plus la surface est étendue, plus on peut éliminer de déchets. La chaleur accumulée provoque, au sein de la glace, une élévation de température dont le maximum est donné par la formule suivante pour une évacuation ininterrompue pendant un temps illimité :

$$\Delta = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{F}}\,\frac{1}{nc}\left\{1 - \left[1 + \frac{n^2 c \mathrm{T}}{y}\right]^{-1} e^{-\frac{\mathrm{Z}nc}{y}}\right\}.$$

Ceci donne la possibilité d'une élimination constante de chaleur de l'ordre de $\mathrm{Q}/\mathrm{F} = 5.10^{-6}$ cal/s par unité de surface. Cette quantité correspond à peu près à la valeur de la constante solaire multipliée par 2.10^{-4}, et à la chaleur terrestre multipliée par 5. Supposons que la puissance utilisable de l'énergie atomique mondiale s'élève, pour la période de 1980 à 2000, à 10^{12} W; pour éliminer continuellement la quantité de chaleur correspondante de 5.10^{9} cal/s, on a besoin d'une superficie glaciaire F de 10^{15} cm² (10^{5} km²).

4. Il est possible qu'un sous-sol gelé soit nécessaire pour assurer la stabilité des calottes glaciaires et que la chaleur terrestre fasse déjà monter la température du sol au voisinage de la fonte, si bien que toute augmentation de température au sol présente des risques. A une période limitée d'évacuation correspond une élévation de la température au sol qui s'exprime dans la formule suivante :

$$\Delta_{\mathrm{B}} \approx \left[\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{F}}\,\frac{\mathrm{T_B}}{\sqrt{4\pi \mathrm{C}\mathrm{Y}t}}\, e^{-\frac{\mathrm{H}^2\mathrm{C}}{4\mathrm{Y}t}e^{-\frac{2\mathrm{N}t}{\mathrm{H}}}}\right]\left[e^{-\frac{\mathrm{N}t}{\mathrm{H}}}\right]\left[1 - \left[1 + \frac{n^2 c \mathrm{T}}{y}\right]^{-1} e^{-\frac{\mathrm{Z}nc}{y}}\right].$$

Le premier facteur concerne la propagation verticale de la chaleur par suite de la conductibilité calorifique et du déplacement vertical de la glace; le deuxième facteur la propagation horizontale de la chaleur par suite du déplacement horizontal de la glace; le troisième facteur, la propagation de la chaleur à la surface de la glace. Pour une période de 3.10^9 s (100 ans) le maximum n'atteint pas 0,01° C, et cela environ 6.10^{11} s (20 000 ans) après cette période. Une élévation de température au sol inférieure à 0,01° C ne risque probablement plus de provoquer un détachement général des masses de glace.

Valeurs données.

	Glace.	Neige tassée.
Profondeur de la glace.......	$H = 3.10^5$ cm.	
Hauteur de précipitation.....	$N = 3.10^{-7}$ cm/s	$n = 6.10^{-7}$ cm/s
Capacité calorifique.........	$C = 0,45$ cal/°C.cm³	$c = 0,25$ cal/°C.cm³
Conductibilité calorifique....	$Y = 4.10^{-3}$ cal/°C.s.cm	$y = 1.10^{-3}$ cal/°C.s.cm

Constante de diffusion des particules; valeur maximum : $D = 1.10^{-5}$ cm²/s.

Vie moyenne des isotopes, à déterminer pour chaque sorte d'isotopes; en moyenne : $T = 10^8$ s (3 ans).

Valeurs choisies arbitrairement dans les limites données.

Rapport entre les distances séparant le point d'épaisseur maximum de la glace du point de largage (r) et du bord de la banquise (x) : $r/x = 5$.

Pénétration des bombes dans la glace : $Z = 2.10^3$ cm.

Quantité de chaleur libérée par unité de temps à partir des déchets produits pour une puissance utilisable de 10^{12} W : $Q = 5.10^9$ cal/s.

Élévation maximal de la température à l'intérieur de glace : $\Delta = 10°$ C.

Valeurs obtenues.

Durée du séjour des bombes dans la glace : $t_e > 10^{12}$ s (30000 ans).

Rapport entre la quantité des particules diffusées jusqu'à la surface et la quantité des particules libérées au sein de la glace : $V < 10^{-50}$.

Superficie glaciaire au stockage pour une puissance utilisable de 10^{12} W : $F = 10^{15}$ cm² (10^5 km²).

Durée de la période d'évacuation des déchets : $T_B = 3.10^9$ s (100 ans).

Élévation de la température au sol en fonction du temps t (secondes) après la période d'évacuation : $\Delta_B \leqq \Delta_{B\,max} \leqq 0,01°$ C.

(*) Séance du 1er avril 1959.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'énergie d'activation de relaxation dipolaire.* Note de MM. **Paul Caillon** et **Edmond Groubert**, transmise par M. Louis Néel.

Divers résultats ([1]) qui ont été publiés au cours de ces dernières années et que nos propres mesures ont confirmés, montrent que, dans le domaine de températures où apparaît une transition du second ordre dans certains diélectriques, l'énergie d'activation apparente ΔH_a ([2]) associée au processus d'orientation dipolaire n'est pas indépendante de la température. Plusieurs lois ont déjà été proposées pour relier l'une à l'autre; mais elles font intervenir, en particulier, une température T_s égale à la température de transition vitreuse augmentée d'une quantité qui serait la même pour tous les polymères amorphes et tous les liquides formant des verres; elles conduisent ainsi à des difficultés théoriques ([3]) et leur interprétation physique est délicate.

Nous avons pensé que la loi régissant ce phénomène devait prendre une forme plus simple et rendre mieux compte des faits expérimentaux si l'on choisissait une échelle convenable des températures, en faisant jouer un rôle fondamental à la température T_0 à laquelle le groupe polaire se constitue en unité cinétique, température qui serait, selon nous, bien caractéristique pour chaque corps. Dans les hauts-polymères, par exemple, cette température est inférieure à celle de transition vitreuse, déterminée à l'échelle macroscopique.

Introduisant une variable θ égale à $(T - T_0)/T$, nous considérons que, par analogie avec la loi de variation de l'énergie d'activation pour la viscosité des liquides associées ([4]), dans lesquels la structure évolue également fortement avec la température, il est indiqué de poser

$$\Delta H_a = \frac{A}{\theta^2}.$$

La valeur infinie de l'énergie d'activation obtenue pour $\theta = 0$ correspond à la disparition du phénomène de relaxation dipolaire par blocage des dipôles aux températures inférieures à T_0. Il est toutefois difficile de suivre expérimentalement le phénomène jusqu'à cette limite où $\theta = 0$ car, en général, à des températures supérieures à T_0 apparaissent déjà d'autres phénomènes de relaxation diélectrique tels que la dispersion β, qui masquent plus ou moins complètement l'orientation dipolaire.

La valeur A obtenue pour $\theta = 1$ est aussi une valeur limite théorique de l'énergie d'activation, correspondant à un état fictif dans lequel le groupement dipolaire serait soumis à des forces d'interaction très faibles; elle dépend de la nature du dipôle et du corps considéré; elle est de l'ordre de

quelques kilocalories par mole. En fait, θ reste toujours inférieure à l'unité, sa limite supérieure étant égale à $(T' - T)/T'$, où T' est la température de fusion ou de décomposition de la substance étudiée.

Ce n'est donc que dans un intervalle restreint de variation de θ (θ restant compris entre environ 0,1 et 0,4) que notre formule peut être vérifiée.

Nous avons fait cette vérification pour de nombreux corps polaires présentant une transition du second ordre et nous avons toujours trouvé un bon accord entre cette formule et les résultats expérimentaux : pour le chloracétate de polyvinyle en prenant A = 3,8 kcal/mole et $T_0 = 249^\circ$ K, pour le caoutchouc vulcanisé à 4 % de soufre en prenant A = 4,8 kcal/mole et $T_0 = 175^\circ$ K, etc.

Voici, par exemple, le tableau de correspondance entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées de l'énergie d'activation pour le polyacrylate de méthyle (A = 4,2 kcal/mole, $T_0 = 225^\circ$ K) et pour l'acétal polyvinylique (A = 4,4 kcal/mole, $T_0 = 274^\circ$ K).

Polyacrylate de méthyle.

Température (°K)	288.	298.	313.	323.	333.	343.
Calculée (kcal/mole)	88	70	53	45	40	35
Mesurée (kcal/mole)	92	70	54	46	40	35

Acétal polyvinylique.

Température (°K)	353.	363.	373.	383.	398.
Calculée	88	73	62	54	48
Mesurée	90	72	62	53	50

On peut remarquer, enfin, que cette formule s'applique aussi bien à des corps pour lesquels ΔH_a (entre les valeurs extrêmes de températures atteintes par l'expérience) varie faiblement avec la température (dans le rapport de 1 à 1,5) qu'à ceux pour lesquels ΔH_a varie fortement avec la température (dans le rapport de 1 à 4) et qui pourraient être, pour cette raison, classés à tort en plusieurs catégories.

(1) H. THURN, F. WÜRSTLIN, *Kolloïd Zeitschrift*, 145, 1956, p. 134; M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL et J. D. FERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3701 (avec 35 références).

(2) Cette énergie d'activation est déterminée au moyen de la relation

$$\Delta H_a = -R d(\text{Log } 2\pi f_c)/d(1/T),$$

où f_c est la fréquence critique mesurée à la température absolue T.

(3) F. BUECHE, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 418.

(4) TH. A. LITOVITZ, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1088.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le mécanisme d'oxydation aux températures élevées de l'acier austénitique* 18 % Cr-8 % Ni. Note (*) de MM. **Jacques Bénard, Jean Hertz, Yves Jeannin** et **Jean Moreau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il a été signalé à plusieurs reprises [1] que la cinétique d'oxydation des aciers alliés au chrome ou à l'aluminium présentait aux températures élevées une accélération brusque et passagère après un certain temps d'exposition à l'air. Une étude due à Chevenard et Waché [2] a montré en particulier sur des aciers austénitiques du type 18 % Cr-8 % Ni l'influence exercée par l'état de surface initial du métal sur le délai d'apparition de cette anomalie. Nous nous sommes proposé d'analyser ce phé-

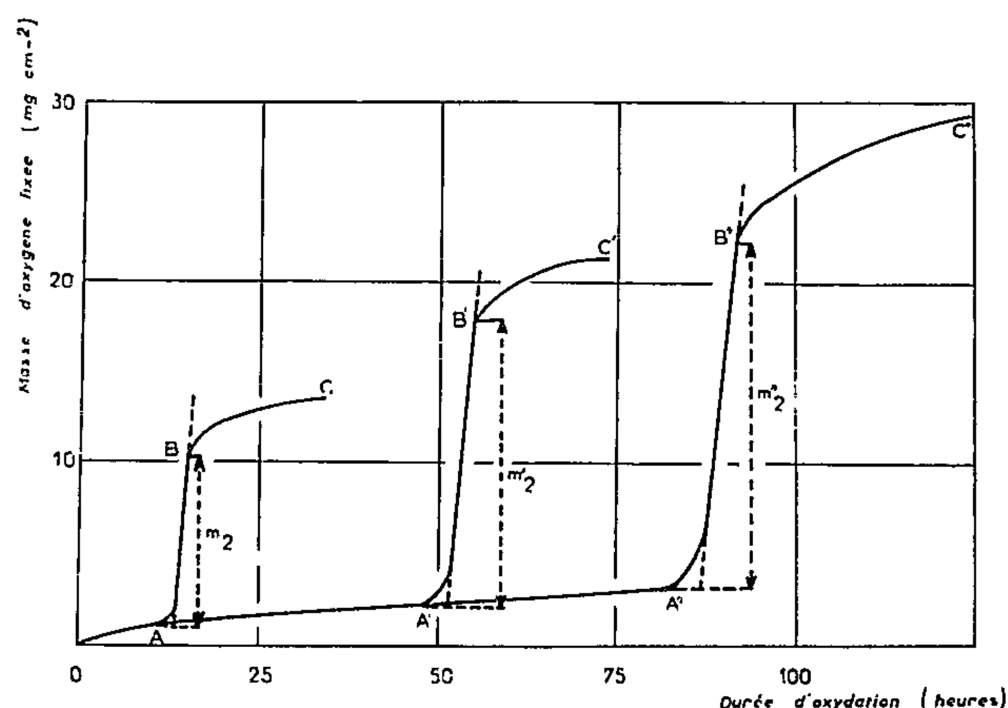


Fig. 1.

nomène en associant à l'étude cinétique traditionnelle, l'examen au microscope, aux rayons X et en diffraction électronique, des oxydes formés dans les différents stades de la réaction.

Les courbes oxydation-temps obtenues présentent à 1050° C l'allure donnée dans la figure 1. Elles comportent trois tronçons : l'un OA d'oxydation lente, le second AB d'oxydation rapide et le troisième au-delà de B à nouveau ralenti. La difficulté du problème réside dans l'impossibilité où l'on se trouve d'obtenir, avec des surfaces cependant préparées et oxydées dans des conditions aussi voisines que le permettent les servitudes opératoires, des périodes OA de durées comparables. Le début de l'oxydation accélérée s'observe, en effet, sur des échantillons identiques et oxydés à la même température, après des périodes OA, OA′, OA″, qui peuvent varier de quelques heures à 100 h et même plus. Le fait que l'allure générale des courbes reste cependant la même permet d'établir entre elles une comparaison instructive.

1° *Première période* (OA). — Cette période qui a été parfois qualifiée de période d'incubation est en réalité une période au cours de laquelle se poursuit une réaction lente. L'étude cinétique montre que la loi d'oxydation y est parabolique. En effet, si l'on porte comme cela est indiqué

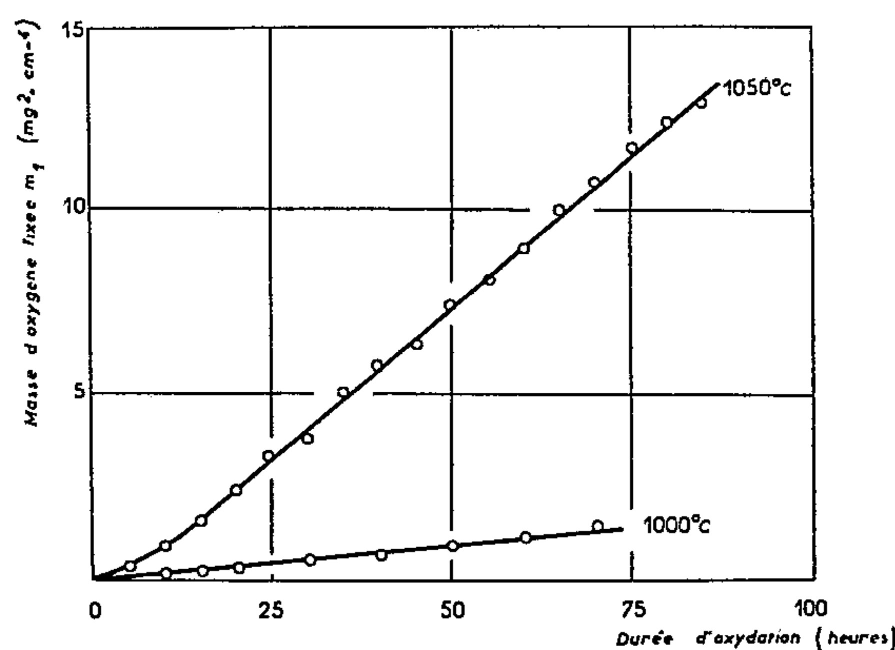


Fig. 2.

sur la figure 2, la variation du carré des masses m_1 d'oxygène fixées par unité de surface en fonction de la durée de réaction on obtient des droites.

2° *Deuxième période* (AB). — La masse d'oxygène fixée varie d'une façon sensiblement linéaire en fonction du temps au cours de cette période

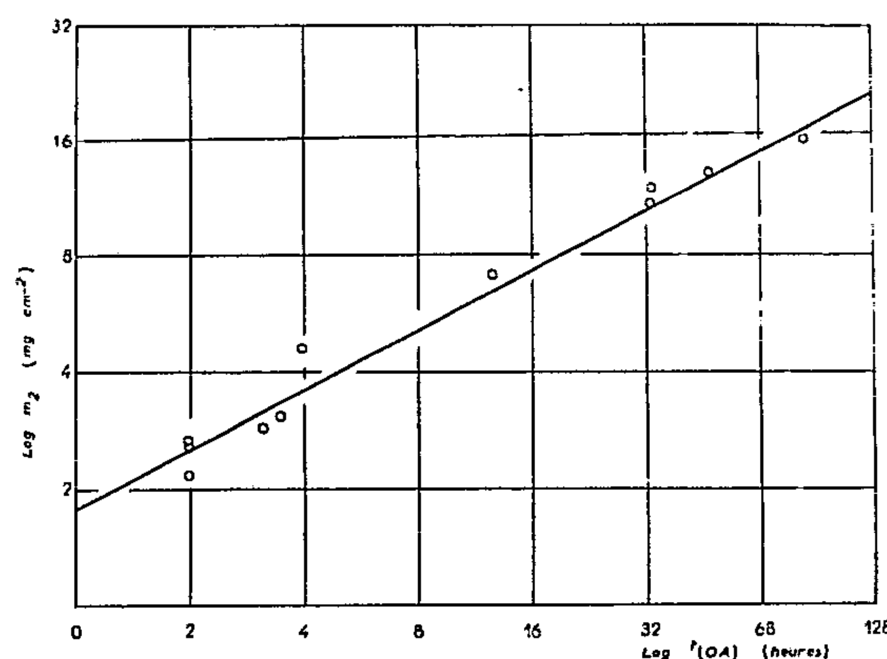


Fig. 3.

dont la durée n'excède pas quelques heures. La caractéristique essentielle en est que la masse totale m_2 d'oxygène fixée au cours de cette période est d'autant plus élevée que la période d'oxydation lente qui l'a précédée a été plus longue. La figure 3 montre que m_2 est avec une bonne approximation une fonction parabolique de la durée $t_{(OA)}$ de la période préliminaire.

3° *Troisième période* (BC). — Au point B la vitesse d'oxydation se ralentit brusquement. Dans certaines séries d'expériences on a obtenu au-delà du point B de véritables paliers témoignant d'un arrêt presque complet de la réaction; dans d'autres la réaction s'est poursuivie avec une vitesse

régulièrement décroissante sans qu'il ait été possible de déterminer d'une façon certaine la cause de ce comportement différent.

L'examen au microscope, aux rayons X, et en diffraction électronique des oxydes formés aux différents stades de la réaction conduit aux conclusions suivantes :

1° Dans la période initiale le film d'oxyde est principalement constitué par des oxydes riches en chrome : chromite de fer $FeCr_2O_4$ de structure spinelle au début et oxyde Cr_2O_3, analogue à celle qui a été mise en évidence par Moreau et Bénard ([3]) dans les alliages fer-chrome.

2° Dans la période d'oxydation rapide une forte proportion d'oxyde de fer, principalement sous forme $Fe_2O_3\alpha$, apparaît à côté du chromite. L'examen micrographique, au moment où la réaction s'accélère montre que cette dernière s'amorce en certains points de la surface en formant des bourrelets d'oxyde qui constituent une structure réticulée. Cette observation confirme celles qui ont été faites antérieurement par Radavich ([4]) sur des alliages de composition voisine.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que l'oxydation des aciers 18 % Cr-8 % Ni comporte une première période au cours de laquelle se produit une oxydation sélective du chrome avec appauvrissement en chrome de l'alliage sous-jacent et formation d'un film d'oxyde riche en chrome et provisoirement protecteur. C'est la période d'oxydation lente parabolique. A un moment donné, et pour une cause qui reste à déterminer, ce film cesse d'exercer son pouvoir protecteur et l'alliage sous-jacent, appauvri en chrome au cours de la période précédente, s'oxyde rapidement comme le ferait à cette température un alliage binaire fer-nickel. Cette oxydation est évidemment d'autant plus importante que la période d'élimination sélective du chrome a été plus longue comme en témoigne la courbe de la figure 3; elle prend fin lorsque l'élimination du fer de la couche déchromée est elle-même achevée.

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) A. Portevin, E. Pretet et H. Jolivet, *Rev. Met.*, 31, 1934, p. 101; H. M. Mc Cullough, M. G. Fontana et F. H. Beck, *Trans. A. S. M.*, 43, 1951, p. 404; D. Caplan et M. Cohen, *J. Metals*, 4, 1952, p. 1057; J. O. Edstrom, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 1957, p. 450.

([2]) P. Chevenard et X. Waché, *Rev. Met.*, 45, 1948, p. 121.

([3]) J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1417.

([4]) J. F. Radavich, *A. S. T. M. Spec. Techn. Publ.*, 171, 1955, p. 14 et 89.

(*E.N.S.C.P, Laboratoire de Chimie minérale B*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris; E.N.S.E.T., Cachan.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Caractéristiques d'une phase martensitique obtenue dans des alliages uranium-molybdène.* Note (*) de Mme **Jeanne Lehmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déterminé les conditions de formation d'une phase martensitique produite à partir de la solution solide U_γ. La structure de cette phase : α'_b, est monoclinique.

Différents auteurs ont mis en évidence sur des alliages d'uranium : U-Ti [1], [2], U-Mo [3], U-Al et U-Sn [4], des microstructures semblables à celles des alliages In-Tl, formées par des bandes parallèles rectilignes, dont chacune est constituée par des lamelles parallèles plus fines.

Nous avons observé des structures comparables sur les alliages U-Mo, 2 et 3 % en poids, trempés à partir de 950° C [5]. Nous avons désigné cette phase : α'_b. Elle provient d'une transformation de type martensitique de la solution solide U_γ. Le point M_s est situé entre 475 et 500° C pour l'alliage à 2 % et entre 425 et 450° C pour l'alliage à 3 % (*fig.* 1).

Dans le cas de l'alliage à 4 %, la structure α'_b est formée isothermiquement à partir d'une phase désignée γ_0, par analogie avec une phase présentant des caractéristiques comparables décelée dans des allliages U-Ti [2]. La phase γ_0 est très voisine de γ, mais présente une légère anisotropie. Elle est formée par trempe à partir de 950° C et conduit à la structure α'_b après un traitement thermique de 5 h à 350° C.

Les diagrammes de rayons X par réflexion, ont été effectués avec le rayonnement monochromatisé du chrome, dans une chambre de diffraction Seeman-Bohlin [6] sur des échantillons d'alliage à 3 %, polis électrolytiquement, ceux-ci étant animés d'un mouvement de rotation et d'un mouvement d'oscillation de 5 à 6°.

La comparaison des diagrammes des phases U_α et α'_b (*fig.* 2) montre : des déplacements importants dans les positions des raies (040), (042) et (021) de U_α, le dédoublement des raies (110), (111) et (131) et la disparition de la raie (041) de U_α.

Ceci nous a permis le calcul d'une structure monoclinique de paramètres :

$$a = 2{,}858 \text{ Å}, \quad b = 5{,}778 \text{ Å}, \quad c = 4{,}957 \text{ Å}, \quad \beta = 91^\circ \ (\text{entre } a \text{ et } b).$$

En comparant la structure α'_b à celle de U_α orthorhombique nous constatons une contraction du paramètre b de 0,1 Å soit 1,7 %.

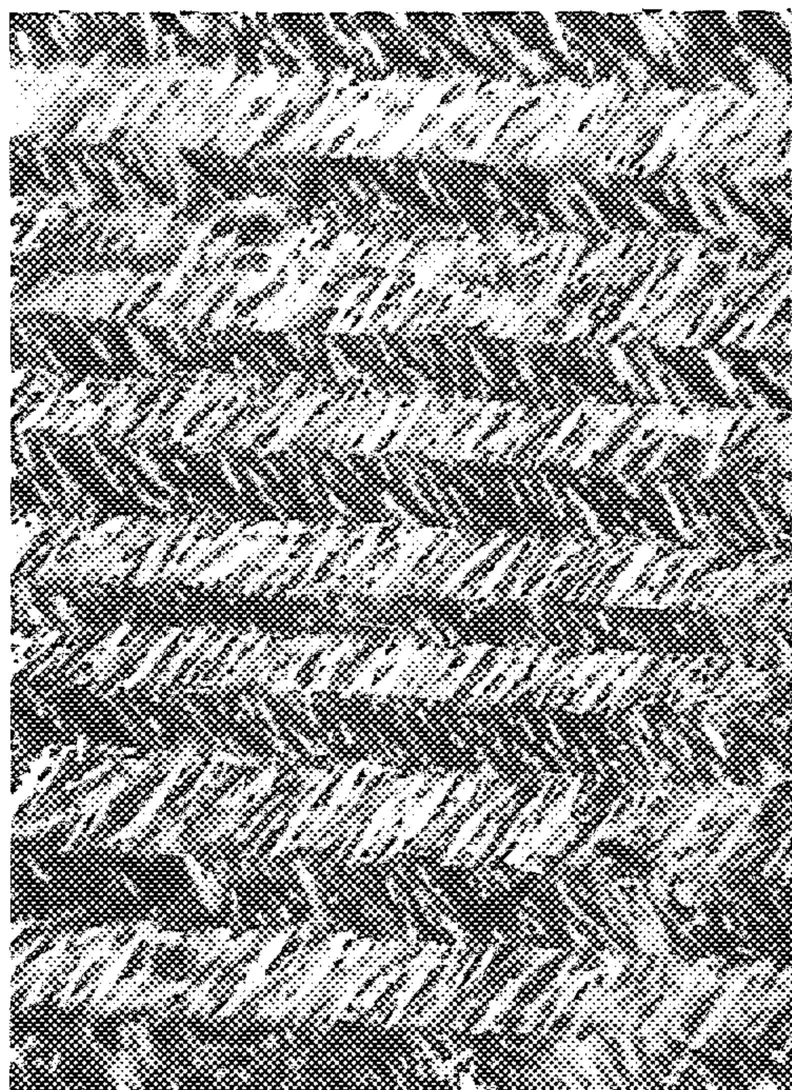


Fig. 1 X 850
Polissage électrolytique attaque oxydante, (note CEA n° 269 – J. Laniesse et M. Bouleau).

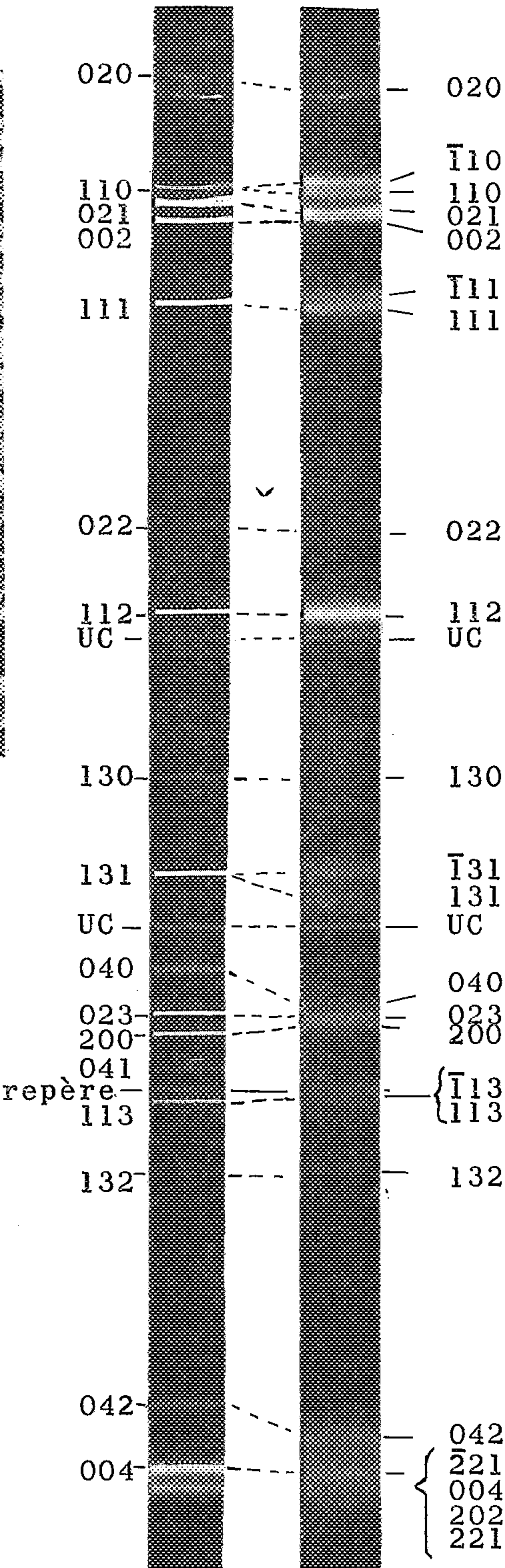


Fig. 2
A gauche : Diagramme Uα
A droite : Diagramme α'$_b$

Dans le tableau ci-dessous sont présentées les distances interréticulaires.

hkl.	*d* expérim.	I rel.	*d* calculée.	Δ*d*.
(020)	2,896	f	2,889	7.10^{-3}
$(\bar{1}10)$	2,576	TF	2,576	$<10^{-3}$
(110)	2,545	TF	2,545	$<10^{-3}$
(021)	2,497	TTF	2,496	1.10^{-3}
(002)	2,477	TTF	2,479	2.10^{-3}
$(\bar{1}11)$	2,291	M	2,291	$<10^{-3}$
(111)	2,262	M	2,262	$<10^{-3}$
(022)	1,881	f	1,881	$<10^{-3}$
$(\bar{1}12)$	bord diffus	f	1,788	–
(112)	1,775	F	1,776	1.10^{-3}
$(\bar{1}30)$	1,611	TTf	1,611	$<10^{-3}$
(130)	non décelée	–	1,584	–
$(\bar{1}31)$	1,534	M	1,532	2.10^{-3}
(131)	1,510	M	1,509	1.10^{-3}
(040)	1,445	f	1,445	$<10^{-3}$
(023)	1,435	F	1,434	1.10^{-3}
(200)	1,429	F	1,430	1.10^{-3}
$(\bar{1}13)$			1,392	
(041)	1,388	Tf large	1,388 { 1,387	$<10^{-3}$
(113)			1,386	
$(\bar{1}32)$	1,349	TTf	1,351	2.10^{-3}
(132)	–	–	1,335	–
(042)	1,248	M	1,248	$<10^{-3}$
$(\bar{2}21)$			1,245	–
(004)	1,239	M	1,240 { 1,239	–
(202)			1,239	1.10^{-3}
(221)			1,237	–

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) A. G. Knapton, *J. Inst. Metals*, 83, 1954-1955, p. 497.

(2) A. G. Harding, M. B. Waldron et C. Knight, *A. E. R. E.* M/R 2673 et 2673 A.

(3) W. A. Bostrom et E. L. Halteman, *N. E. S. C.*, 12, 1957.

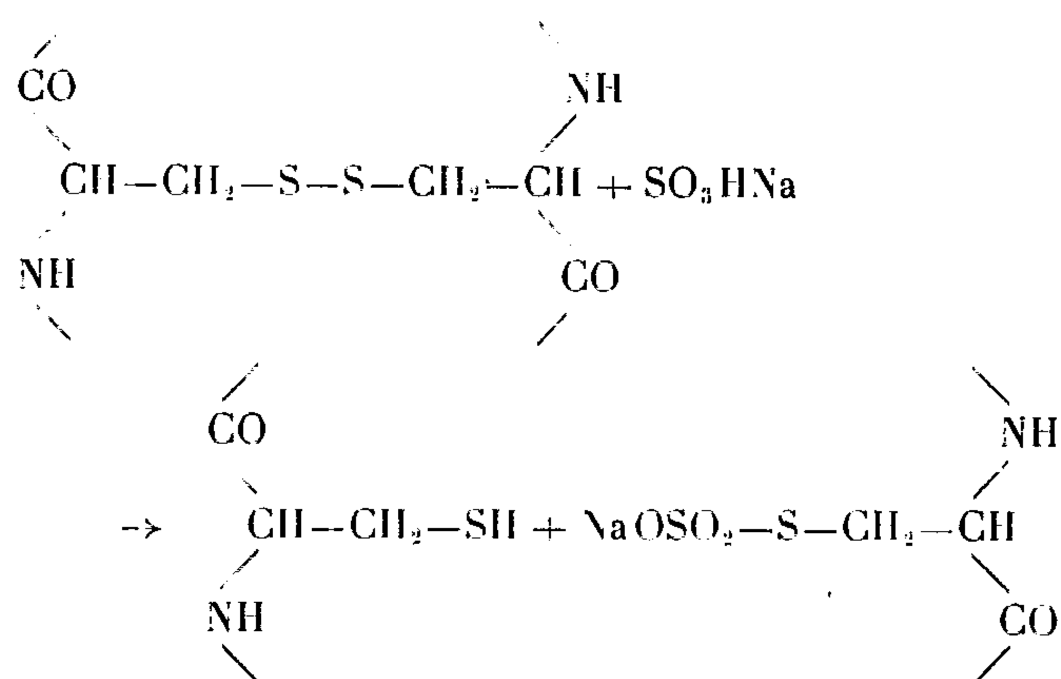
(4) J. Lehmann et H. Aubert, *Symposium sur la Recristallisation*, 1957.

(5) J. Lehmann (à paraître dans *La Revue de Métallurgie*).

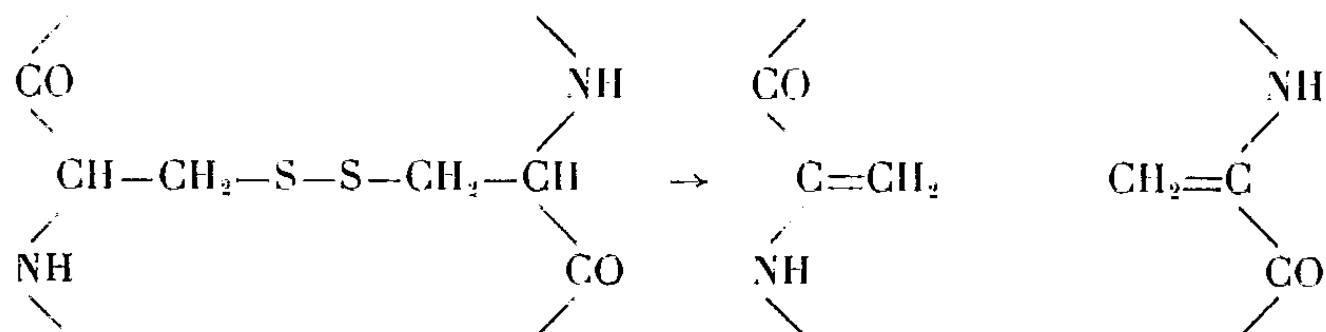
(6) F. Sébilleau, *Rech. Aéronautique*, 59, 1957.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction particulière de la cystine de la laine avec les solutions de sulfite.* Note (*) de M. **Georges Gianola** et Mlle **Renée Grillot**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction du bisulfite avec la cystine de la laine est bien connue depuis les travaux de Elsworth et Philipps (1). Elle conduit à la scission d'une partie de cet aminoacide (50 % environ), selon le schéma



Cette transformation est réversible, un rinçage prolongé dans l'eau reconstituant les liens disulfures originaux (2). Si le traitement est effectué dans des conditions particulièrement sévères de concentration de température et de durée, la fraction de la cystine qui n'a pas réagi selon le schéma précédent, se décompose en acide α-aminoacrylique suivant un processus encore mal connu :



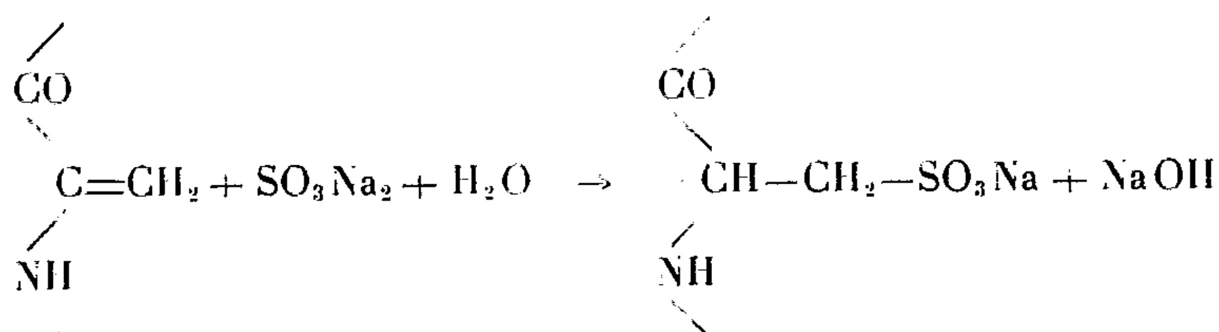
La présente Note a pour but de signaler un mécanisme réactionnel secondaire conduisant à la formation d'acide cystéique.

Le traitement de fibres purifiées, par une solution de sulfite 0,3 M à 60° C, pendant 30 mn, suivi d'un rinçage efficace dans l'eau distillée, fait apparaître, en effet, une certaine quantité d'acide cystéique dans les hydrolysats chlorhydrique de la laine, qui, initialement, n'en contenait pas.

Ce résultat est d'autant plus surprenant, si l'on considère que la formation de ce dérivé résulte habituellement d'une oxydation de la laine, alors qu'elle est obtenue dans ce cas au cours d'un traitement de réduction. Elle n'est en effet pas due à une réaction secondaire de l'oxygène atmo-

sphérique en milieu alcalin, puisque les mêmes fibres traitées dans les mêmes conditions expérimentales, par une solution de carbonate de sodium 0,1 N, ne présentent aucune trace d'acide cystéique après hydrolyse et analyse chromatographique.

Nous pensons que l'apparition de cet aminoacide résulte de l'addition d'une molécule de sulfite sur la double liaison de l'acide α-aminoacrylique produit dans la laine, soit sous l'action du sulfite conformément aux résultats de Elsworth et Philipps, soit simplement sous l'influence de l'alcalinité de la solution ([3]).



Chapeville et Fromageot ([4]) ont montré que cette addition était réalisée dans l'œuf embryonné en présence d'enzyme et qu'elle pouvait aussi avoir lieu très facilement sur l'acide α-acétylaminoacrylique stable en solution aqueuse.

Cette hypothèse semble confirmée par l'observation suivante : en prétraitant la laine dans une solution de carbonate de sodium tamponnée à pH 10 à 100° C pendant 30 mn, une fraction importante de la cystine est transformée en acide α-aminoacrylique ([3]). Une ébullition subséquente dans la solution de sulfite se traduit par la formation accrue d'acide cystéique par rapport à celle observée lors d'un traitement simple, cette différence étant facilement visible par chromatographie sur papier. Ces résultats semblent bien mettre en évidence le rôle de l'acide α-aminoacrylique dans cette réaction particulière du sulfite.

(*) Séance du 16 mars 1959.

([1]) Elsworth et Philipps, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 837.

([2]) Schuringa, Schooneveldt et Konings, *Text. Res. J.*, 21, 1951, p. 281.

([3]) Cuthbertson et Philipps, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 7.

([4]) Chapeville et Fromageot, *Biochem. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 538.

(*École Supérieure de Chimie, Mulhouse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Pouvoir diffusant total des réseaux perturbés et dissymétrie des réflexions. Cas des ensembles de défauts.* Note (*) de M. **Max Tournarie**, transmise par M. Francis Perrin.

Le pouvoir diffusant total a été établi pour un cristallite de forme quelconque contenant un défaut centrosymétrique ([1]). La partie antisymétrique du potentiel de déformation n'a qu'une contribution très faible à la dissymétrie primaire. Puis nous étudions le cas d'un ensemble de défauts de même type. Le calcul converge suffisamment pour décrire l'agitation thermique d'un cristal infini.

Champ de forme quelconque. — Décomposons la transformée $\mathbf{H}$ du champ de déplacement $\mathbf{h}$ en ses parties réelle et imaginaire en posant

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{+} - j\mathbf{H}^{-}, \tag{12}$$

$\mathbf{H}^{+}(\mathbf{X})$ étant une fonction centrosymétrique et
$\mathbf{H}^{-}(\mathbf{X})$ une fonction antisymétrique. (Nous mettrons indifféremment les repères + et — en haut ou en bas suivant les facilités typographiques.)

L'intensité diffusée est alors

$$\frac{1}{F_n F_n^*} P_1 P_1^* (\mathbf{X} + \mathbf{X}_n) = S_0 + A_1 + S_2 + A_3 + S_4 + A_5 + \ldots, \tag{13}$$

avec

$$S_0 = D^2, \qquad A_1 = 4\pi X_n D[D \oplus H_n^-],$$

$$S_2 = 4\pi^2 X_n^2 [D[D \oplus H_n^- \oplus H_n^-] - D[D \oplus H_n^+ \oplus H_n^+] + [D \oplus H_n^-]^2 + [D \oplus H_n^+]^2],$$

$$\begin{aligned} A_3 = \frac{8}{3}\pi^3 X_n^3 [& D[D \oplus H_n^- \oplus H_n^- \oplus H_n^-] - 3D[D \oplus H_n^- \oplus H_n^+ \oplus H_n^+] \\ & + 3[D \oplus H_n^-][D \oplus H_n^- \oplus H_n^-] - 3[D \oplus H_n^-][D \oplus H_n^+ \oplus H_n^+] \\ & + 6[D \oplus H_n^+][D \oplus H_n^- \oplus H_n^+]]. \end{aligned}$$

etc.

On observe que la dissymétrie primaire A_1 est apportée uniquement par la partie symétrique du potentiel de déformation lorsque le cristallite est centro-symétrique par rapport à l'origine de l'espace direct. Cette dernière condition peut, en général, être réalisée au moins approximativement si le cristallite n'a pas une forme trop compliquée. Si cependant le cristallite est notablement non centrosymétrique, on obtient alors A_1 par l'expression

$$A_1 = 4\pi X_n [D_+[D_+ \oplus H_n^-] + D_+[D_- \oplus H_n^-] - D_-[D_+ \oplus H_n^-] + D_-[D_- \oplus H_n^-]]. \tag{14}$$

Ensembles quelconques de défauts centrosymétriques. — Le champ d'un ensemble de défauts identiques peut être considéré comme résultant de la somme d'une partie linéaire (somme des champs élémentaires $\mathbf{h}_e$ de chaque défaut) et d'une partie non linéaire. Sur cette dernière nous ne savons pas grand-chose sinon qu'elle est faible loin des centres des défauts. Son action se manifeste donc surtout loin des nœuds et nous pouvons la

négliger. Le champ s'écrit alors

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{h}_e(\mathbf{x}) \oplus \sum_{l=1}^{N} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l) = \mathbf{h}_e(\mathbf{x}) \oplus r(\mathbf{x}), \tag{15}$$

$\mathbf{x}_l$ étant la position du défaut l.

r est une distribution aléatoire. Nous pouvons donc ne nous intéresser, dans (13), qu'aux moyennes sur l'ensemble des cristallites.

Nous n'avons toutefois le droit de considérer uniquement la contribution d'un nœud que s'il n'y a pas de trace de la périodicité du réseau direct sur la distribution moyenne. Ainsi, les interstitiels dans un réseau du type NaCl sont répartis sur les nœuds d'un réseau moyen cubique simple. Chaque diffusion autour d'un nœud résulte de la contribution de plusieurs nœuds. Notamment, autour du nœud (000) apparaît une diffusion centrale résultant surtout des (200). De plus, des maximums secondaires diffus sont susceptibles d'apparaître. Il faut alors utiliser la formule (4) [1].

Certains termes de (13) restent cependant d'interprétation simple. Ce sont la dissymétrie primaire et la diffusion symétrique en l'absence de dissymétrie primaire. On peut en effet considérer r comme résultant de la somme d'un terme moyen $\bar{r}$ et d'un terme aléatoire nul en moyenne. Le terme moyen de dissymétrie primaire est alors

$$A_1 = 4\pi X_n D\left[D \oplus H_{ne}\widehat{R}\right]. \tag{16}$$

La dissymétrie, quel qu'en soit le type, n'existe que si la distribution moyenne n'est pas constante dans les limites des cristallites, autrement dit, s'il existe des agglomérations de défauts plus petites que la taille des domaines diffractants. L'étude des différents ordres permet d'identifier le type de dissymétrie. Son analyse pourrait fournir la forme moyenne des agglomérations.

La diffusion symétrique a lieu même si la densité moyenne est constante (défauts répartis au hasard). Si l'interaction des termes aléatoires est faible à grande distance, on en déduit

$$\widetilde{R^2} = \breve{R}^2 + N. \tag{17}$$

Le terme prépondérant de diffusion symétrique est (pour un grand cristal) :

$$S_2 = 4\pi^2 X_n^2 H_{ne}^2\left[\widehat{R}^2 + N\right]. \tag{18}$$

Agitation thermique. — $\mathbf{h}(\mathbf{x})$ peut servir à décrire l'écart instantané des atomes à leur position d'équilibre. On applique la formule (6) [1] au cas d'un grand cristal en faisant tendre ses dimensions vers l'infini. On obtient un pouvoir diffusant symétrique formé d'une distribution de mesures de Dirac situées aux nœuds normaux du réseau réciproque (réflexions Laue-

Bragg) et d'un fond continu modulé. Dans le cas d'un atome par maille élémentaire, $\mathbf{h}(\mathbf{x})$ n'est pas modulé par le réseau direct et l'on peut s'intéresser à un nœud seul. On trouve

$$(19)\qquad \frac{1}{F_n F_n^* D(\mathbf{o})} P_1 P_1^*(\mathbf{X}+\mathbf{X}_n) = p_0 \delta(\mathbf{X}) + p_1(\mathbf{X}),$$

avec

$$(20)\qquad p_1(\mathbf{X}) = \lim_{D(\mathbf{o})\to\infty}\left[4\pi^2 X_n^2 \frac{1}{D(\mathbf{o})}\left[H_{n+}^{\oplus 2} - H_{n-}^{\otimes 2}\right] - \ldots\right]$$

et

$$(21)\quad p_0 D(\mathbf{o}) = D(\mathbf{o}) - 4\pi^2 X_n^2\left[H_{n+}^{\oplus 2} - H_{n-}^{\oplus 2}\right](\mathbf{o})$$
$$+\frac{4}{3}\pi^4 X_n^4\left[H_{n-}^{\oplus 4} - 6 H_{n+}^{\oplus 2} \oplus H_{n-}^{\oplus 2} + H_{n-}^{\oplus 4} + 3 {H_{n+}^{\oplus 2}}^2 - 6 H_{n+}^{\oplus 2} H_{n-}^{\oplus 2} + 3 {H_{n-}^{\oplus 2}}^2\right](\mathbf{o})$$

qu'on peut écrire aussi

$$(22)\quad p_0 = 1 - 4\pi^2 X_n^2\left[\overline{H_{n+}^2} + \overline{H_{n-}^2}\right]$$
$$+\frac{4}{3}\pi^4 X^4\left[\overline{{H_{n+}^{\oplus 2}}^2} - 6\,\overline{H_{n+}^{\oplus 2} H_{n-}^{\oplus 2}} + \overline{{H_{n-}^{\oplus 2}}^2} + 3\,\overline{H_{n+}^2}^2 + 6\,\overline{H_{n+}^2}\,\overline{H_{n-}^2} + \overline{H_{n-}^2}^2\right] - \ldots,$$

la barre de surlignement désignant les moyennes prises dans l'espace (réciproque ou direct). La relation de Parseval nous permet d'évaluer p_0 par un calcul dans l'espace direct

$$(23)\quad p_0 = 1 - 4\pi^2 X_n^2\left[\overline{h_{n+}^2} + \overline{h_{n-}^2}\right]$$
$$+\frac{4}{3}\pi^4 X_n^4\left[\overline{h_{n-}^4} + 6\,\overline{h_{n+}^2 h_{n-}^2} + \overline{h_{n+}^4} + 3\,\overline{h_{n-}^2}^2 + 6\,\overline{h_{n+}^2}\,\overline{h_{n-}^2} + 3\,\overline{h_{n+}^2}^2\right] - \ldots.$$

En explicitant les parties paires et impaires en fonction de $h_n(\mathbf{x})$, on obtient une relation indépendante des hypothèses faites sur l'agitation thermique

$$(24)\quad p_0 = 1 - 4\pi^2 X_n^2 \overline{h_n^2} + \frac{4}{3}\pi^4 X_n^4\left[\overline{h_n^4} + 3\,\overline{h_n^2}^2\right] - \frac{8}{45}\pi^6 X_n^6\left[\overline{h_n^6} + 15\,\overline{h_n^4}\,\overline{h_n^2}\right] + \ldots.$$

Dans l'hypothèse où l'énergie potentielle du solide s'exprime par une forme quadratique et où le solide est en équilibre thermique, on sait (théorème de Bloch) que la probabilité d'observer h entre h et $h + dh$ est une loi de Laplace-Gauss. On a alors

$$(25)\qquad \overline{h_n^4} = 3\,\overline{h_n^2}^2, \qquad \overline{h_n^6} = 15\,\overline{h_n^2}^3, \qquad \overline{h_n^{2k}} = \frac{(2k-1)!}{(k-1)!\,2^{k-1}}\,\overline{h_n^2}^k.$$

p_0 n'est alors autre que le développement de

$$(26)\qquad p_0 = e^{-4\pi^2 X_n^2 \overline{h_n^2}} \quad \text{(facteur de Debye et Waller).}$$

(*) Séance du 23 mars 1959.
(1) M. Tournarie, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 987.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Cristallographie d'une transformation à l'aide des lignes de Kikuchi.* Note de Mme MICHELINE SOREL, présentée par M. Jean Wyart.

Le microdiffractographe de M. Robert Arnal permet d'obtenir simultanément un diagramme de diffraction électronique et l'image microscopique par émission du même échantillon.

Cet instrument est employé ici à l'étude des transformations de phase à chaud et nous l'avons essayé d'abord sur le titane qui, à 880°, passe de la forme hexagonale compacte à la forme cubique. En effet, le microscope à émission thermoïonique permet de voir se développer la nouvelle phase

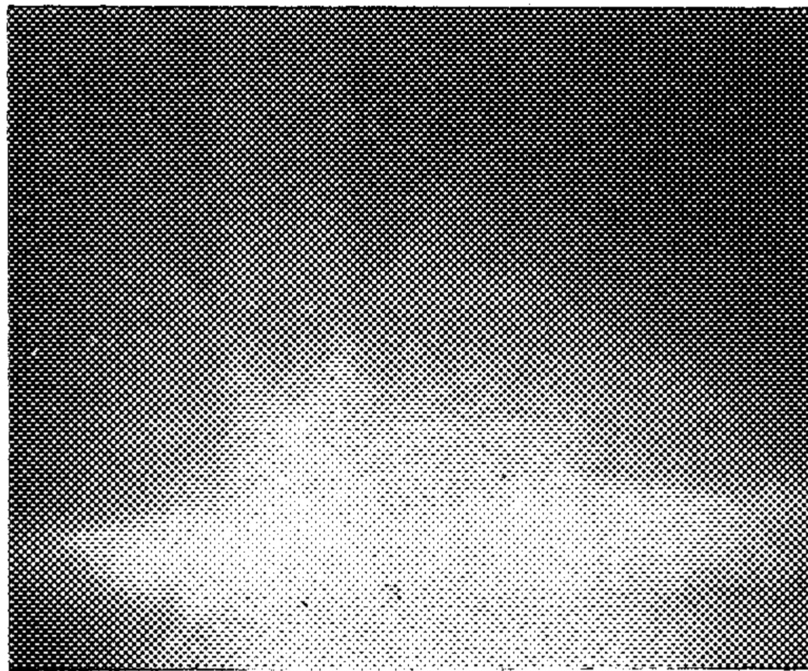


Fig. 1. — Diagramme du cristal-mère.

et d'être certain de faire l'analyse cristallographique sur un cristal au choix de la phase ancienne, puis sur un cristal de la phase nouvelle qui s'est développé au sein du cristal précédent : on pourra en déduire la relation d'orientation entre les deux phases.

Le titane est chauffé dans le microscope à émission de telle manière qu'il se développe à sa surface un seul cristal; on maintient la température constante pendant l'expérience; après une très faible entrée d'air, une précipitation apparaît en un point de la surface et s'étend sur tout le cristal.

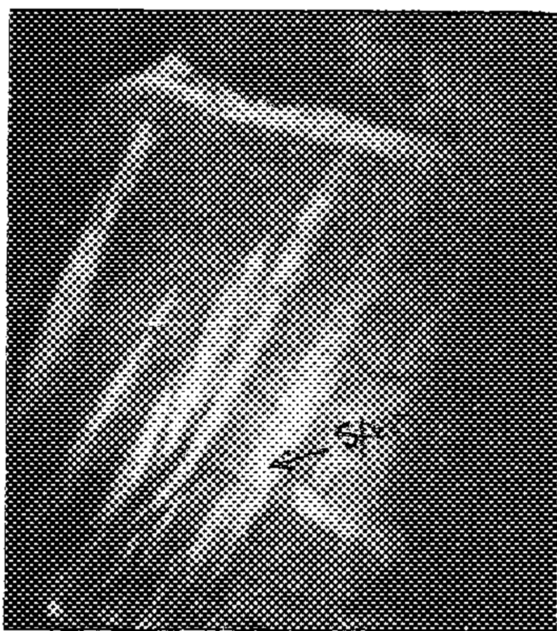
Les cristaux ne sont pas déformés, à l'échelle du spot ($8 \times 30\ \mu$), et des lignes de Kikuchi sont obtenues systématiquement avant et après la transformation; on peut même photographier un diagramme composé des lignes de l'ancienne et de la nouvelle phase.

Technique expérimentale. — La distance film-échantillon est $L = 173$ mm; l'appareil fonctionne sous 30 kV (longueur d'onde des électrons, $\lambda = 0{,}07$ Å). La formule reliant la distance interréticulaire (d) et la distance séparant deux lignes d'un couple (D) permet d'identifier les plans ($\lambda L/d = D$) respon-

sables des lignes enregistrées; on recueille les lignes de Kikuchi sur une surface de 6×6 cm.

Orientation du titane β. — L'orientation du titane a été aisée à réaliser car on savait *a priori* que le métal était du titane.

La connaissance de quelques couples de lignes de Kikuchi sur un cliché



× 40

Fig. 2. — Photographie au microscope à émission (spot tombant sur une aiguille) (G × 40).

permet d'identifier facilement l'orientation du cristal. Les angles des lignes apparaissant sur les diagrammes ne sont pas rigoureusement les angles entre deux plans, car ces deux plans ne sont pas rigoureusement

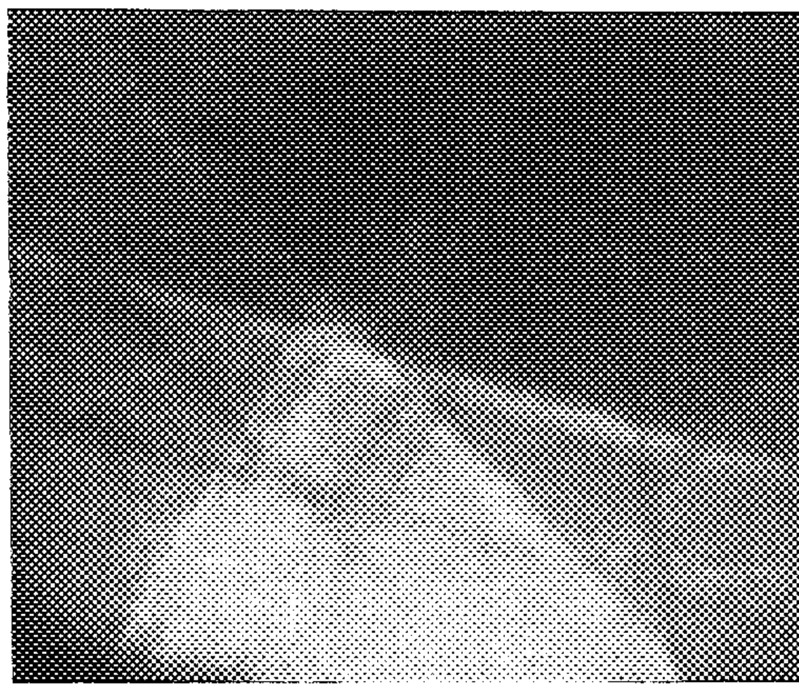


Fig. 3. — Diagramme du titane α hexagonal.

perpendiculaires au film, mais inclinés au maximum de 3°.

La distance qui sépare deux lignes est caractéristique d'un plan, on connaît donc les indices des plans qui donnent naissance aux lignes; on vérifie ensuite les symétries et les relations d'angles entre les différents plans reconnus.

Puis en mesurant les angles des plans indexés avec la face de l'échantillon, on en déduit l'orientation du cristal analysé. On a ainsi réussi à identifier toutes les faces d'un échantillon polycristallin : ce sont des faces de faibles indices : (100), (111), (210), (211), (321).

Identification de la nouvelle phase. — Nous avons vérifié que la structure apparaissant dans les conditions décrites ci-dessus était du titane α hexagonal.

Les largeurs des bandes et les angles qu'elles font entre elles correspondent aux valeurs calculées du titane : $a = 2{,}95$ Å, $c = 4{,}68$ Å, $c/a = 1{,}5873$.

Nous avons obtenu à la même température des diagrammes du titane β cubique et du titane α hexagonal et poursuivons notre travail pour trouver la relation d'orientation entre les deux phases.

Remarque. — Lorsque plusieurs aiguilles de titane α sont très rapprochées, le spot frappe plusieurs d'entre elles et l'on recueille simultanément leurs lignes; on peut mesurer la désorientation de l'une par rapport à l'autre, le pouvoir de résolution est de 10′, car on peut séparer une distance de 5/10e de millimètre.

(1) ARNAL-GONÇALVES, *Comptes rendus* 244, 1957, p. 3139.
(2) ARNAL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2110.
(3) Mme SOREL-STERNBERG, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 765.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Mailles cristallines et groupes d'espace des sulfates anhydres de cobalt II et de manganèse II.* Note de M. **Jean Coing-Boyat**, transmise par M. Louis Néel.

Le sulfate anhydre de cobalt divalent est dimorphe : la forme α est isotype de $NiSO_4$, orthorhombique, groupe d'espace C*mcm* (D_{2h}^{17}); la forme β est isotype de $ZnSO_4$, orthorhombique, groupe P*bnm* (D_{2h}^{16}); la température de transition est voisine de 600°. Le sulfate anhydre de manganèse divalent est orthorhombique, groupe C*mcm* (D_{2h}^{17}), également isotype de $NiSO_4$. Z = 4 dans les trois cas.

R. Hocart et Mlle A. Serres (1) ont préparé deux variétés de $CoSO_4$ par déshydratation, l'une, α, à 400° C, l'autre, β, à 700° C.

F. Hammel (2) dans une étude cristallographique, par la méthode de Debye-Scherrer, des sulfates MSO_4 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) leur assigne des paramètres orthorhombiques, mais n'identifie pas leurs classes et groupes cristallographiques. Schiff (3) avait déjà déterminé la maille et le groupe d'espace (P*nma*-D_{2h}^{16} orthorhombique) de $ZnSO_4$.

Ce n'est que très récemment que Kokkoros et Rentzeperis (4) ont élucidé complètement les structures de $CuSO_4$ et de $ZnSO_4$ qui cristallisent dans le groupe orthorhombique P*bnm* (D_{2h}^{16}). Par contre, la structure de $NiSO_4$, déterminée par Dimaras (5) et confirmée par Poljak (6) appartient au groupe orthorhombique C*mcm* (D_{2h}^{17}); son type est celui de $CrVO_4$ (7). $MgSO_4$ a été récemment trouvé isomorphe de $NiSO_4$ et de $CrVO_4$ (8).

Notre identification d'un diagramme de poudres de $NiSO_4$ confirme les paramètres donnés par Dimaras (5), ceux de Hammel (2) étant aberrants.

Nous avons préparé les variétés α et β de $CoSO_4$ selon (1). La température de transformation α → β est voisine de 600° C. Les diagrammes Debye-Scherrer de α et β n'étant pas exactement superposables, leurs mailles doivent être sensiblement différentes, contrairement aux conclusions de (1) et (2).

$CoSO_4$α. — Nous avons déterminé les paramètres *a*, *b*, *c*, indiqués au tableau I, avec lesquels nous avons pu identifier toutes les raies des diagrammes de poudres (*cf.* tableau II). Les règles d'extinction des raies : *hkl* n'existent qu'avec *h* + *k* pair, *hol* n'existent qu'avec *l* pair, et l'absence de tout effect piézoélectrique, conduisent au groupe probable C*mcm* (D_{2h}^{17}). $CoSO_4$α est donc isomorphe de $NiSO_4$ et $MgSO_4$.

$CoSO_4$β. — Toutes les raies des diagrammes Debye-Scherrer ont pu être identifiées grâce au choix des paramètres indiqués au tableau I. Ici, les règles d'extinction, *hol* n'existent qu'avec *h* + *l* pair et *okl* n'existent qu'avec *k* pair, ainsi que l'absence de tout effet piézoélectrique, conduisent au groupe probable P*bnm* (D_{2h}^{16}). $CoSO_4$β est donc isomorphe de $CuSO_4$ et de $ZnSO_4$.

Dans les deux cas, nos paramètres diffèrent notablement de ceux de Hammel.

Notons que les cathions Co^{++} occupent les mêmes positions atomiques et sont entourés de six atomes d'oxygène, dans les deux structures qui ne diffèrent que par l'arrangement et la forme des tétraèdres SO_4. Cela s'exprime, sur les clichés Debye-Scherrer, par le fait qu'un grand nombre de raies fortes et moyennes ont les mêmes indices (*hkl*) dans les deux cas. Ce ne sont que quelques raies [*cf.* tableau II : (1, 2, 2), (2, 1, 0), (1, 0, 3), ...] qui, défendues dans le groupe D_{2h}^{17}, permettent d'établir l'appartenance de la variété $CoSO_4\beta$ au groupe D_{2h}^{16}.

TABLEAU I.

MSO_4.	Références.	*a* (Å).	*b* (Å)	*c* (Å).	U (Å³).	D_x (g/ml).	*r*(M++) (Å).
			Groupe d'espace Cmcm-D_{2h}^{17}.				
$NiSO_4$.....	(2)	4,63	8,51	6,52	-	-	-
	(5)	$5,15_5 \pm 0,001$	$7,84_2 \pm 0,001$	$6,33_8 \pm 0,002$	256,2	4,01	0,78
$MnSO_4$....	(2)	4,87	8,60	6,82	-	-	-
	(*)	$5,26_0 \pm 0,002$	$8,04_2 \pm 0,002$	$6,84_7 \pm 0,002$	289,6	3,46	0,91
$CoSO_4\alpha$...	(*)	$5,19_5 \pm 0,003$	$7,87_2 \pm 0,006$	$6,52_3 \pm 0,005$	267	3,86	-
			Groupe d'espace Pbnm-D_{2h}^{16}.				
$CoSO_4\beta$....	(1)	4,66	8,47	6,72	-	-	-
	(2)	4,66	8,48	6,67	-	-	0,82
	(*)	$4,73_9 \pm 0,002$	$8,61_6 \pm 0,003$	$6,70_2 \pm 0,003$	273,8	3,76	-
$ZnSO_4$.....	(4')	4,770	8,588	6,740	276,1	3,88	0,83

(*) Cette Note.

TABLEAU II.

$MnSO_4$ (*).				$CoSO_4\alpha$ (**).				$CoSO_4\beta$ (**).			
hkl.	I.	$d_c(hkl)$.	$d_0(hkl)$.	*hkl*.	I.	$d_c(hkl)$.	$d_0(hkl)$.	*hkl*.	I.	$d_c(hkl)$.	$d_0(hkl)$.
110...	f	$4,39_{85}$	$4,40_0$	110...	m	$4,33_{25}$	$4,29_9$	020...	f	$4,30_{46}$	$4,25_1$
020...	f	$4,01_{81}$	$4,01_8$	020...	f	$3,93_{24}$	$3,90_7$	110...	mF	$4,14_{92}$	$4,11_3$
111...	F	$3,70_0$	$3,70_1$	111...	F	$3,60_{77}$	$3,58_7$	021...	fm	$3,62_{13}$	$3,58_7$
021...	m	$3,46_{47}$	$3,46_6$	021...	m	$3,36_{72}$	$3,34_5$	111...	F	$3,52_{72}$	$3,49_7$
112...	FF	$2,70_{04}$	$2,70_1$	112...	FF	$2,60_{42}$	$2,58_9$	022...	F	$2,64_{28}$	$2,63_0$
200...	fm	$2,62_{79}$	$2,62_9$	200...		$2,59_{32}$		112...	mF	$2,60_{59}$	$2,59_1$
130...	mF	$2,38_{67}$	$2,38_{68}$	130...	F	$2,34_{04}$	$2,32_9$	130...	F	$2,45_{41}$	$2,44_1$
202...	fm	$2,08_{39}$	$2,08_{44}$	202...	mF	$2,03_{02}$	$2,02_2$	200...	fm	$2,36_{76}$	$2,35_6$
040...	f	$2,00_{90}$	$2,00_{86}$	040...	fm	$1,96_{67}$	$1,96_0$	122...	fm	$2,30_{79}$	$2,29_6$
023...	f	$1,98_{34}$	$1,98_{31}$	023...	fm	$1,90_{19}$	$1,89_5$	210...	f	$2,28_{27}$	$2,27_2$
222...	mF	$1,85_{00}$	$1,84_{99}$	222...	F	$1,80_{41}$	$1,79_9$	103...	f	$2,01_{92}$	$2,01_0$
042...	fm	$1,73_{23}$	$1,73_{24}$	042...	mF	$1,68_{38}$	$1,68_0$	023...	m	$1,98_{16}$	$1,97_2$
004...	m	$1,71_{04}$	$1,71_{05}$	004...	mF	$1,62_{96}$	$1,62_7$	132...		$1,97_{96}$	
								042...	m	$1,81_{05}$	$1,80_5$
								222...	F	$1,76_{35}$	$1,75_8$
								004...	m	$1,67_{43}$	$1,67_0$

Équidistances des plans réflecteurs : calculées : $d_c(hkl)$; observées : $d_0(hkl)$.
Mesures faites avec la radiation K_α du fer ($\lambda = 1,9373$ Å).

(*) D'après diffractogramme.
(**) D'après clichés Debye-Scherrer.

$MnSO_4$. — Les diagrammes Debye-Scherrer montrent clairement que $MnSO_4$ est isomorphe de $NiSO_4$ ($Cmcm$-D_{2h}^{17}) avec les valeurs de paramètres, déterminées au diffractomètre, indiquées au tableau I. Nous n'avons pas trouvé de bimorphisme pour $MnSO_4$ entre 400 et 750° C.

Les mailles des sulfates étudiés contiennent toutes quatre unités MSO_4 ($Z = 4$).

Conclusions. — Le tableau I compare les paramètres des sulfates MSO_4. Le tableau II reproduit l'identification des premières raies bien visibles des diagrammes de $MnSO_4$, $CoSO_4\alpha$ et β (9).

En résumé, $MnSO_4$ et $CoSO_4\alpha$ sont isomorphes de $NiSO_4$ et de $MgSO_4$ (D_{2h}^{17}), tandis que $CoSO_4\beta$ est isomorphe de $CuSO_4$ et de $ZnSO_4$ (D_{2h}^{16}). L'explication physique de la transformation $CoSO_4\alpha \rightarrow CoSO_4\beta$ reste à trouver. En tout cas, l'hypothèse d'un rayon ionique critique est inopérante, le rayon de Mn^{++} dans $MnSO_4$, étant supérieur à la fois à ceux de Co^{++} dans $CoSO_4\alpha$ et β et à ceux de Ni^{++} et Zn^{++}.

(1) R. Hocart et Mlle A. Serres, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1180.

(2) F. Hammel, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 57 et 2147.

(3) K. Schiff, *Z. Kristallogr.*, 87, 1934, p. 379-386 et *Strukturbericht*, 3, p. 420.

(4) P. A. Kokkoros et P. J. Rentzeperis, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 361.

Les paramètres de la maille de SO_4Zn ont été précisés et une table des raies D. S. publiée, par :

(4') Swanson et Tage, *Nation. Bur. Stand. U. S. A.*, Circular 539, n° 7, 1957, p. 64.

(5) P. I. Dimaras, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 313.

(6) R. J. Poljak, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 306.

(7) La structure de VO_4Cr et des chromates de métaux divalents isomorphes a été déterminée par K. Brandt, *Ark. Kemi, Min., Geol.*, 17 A, 1943, n° 6 et *Structure Reports*, 9, p. 181.

Les phosphates PO_4M(M = indium et thallium) ont aussi été trouvés isomorphes de VO_4Cr : R. C. L. Mooney, *Acta Crystallogr.*, 9, 1956, p. 113.

(8) P. J. Rentzeperis et C. T. Soldatos, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 686.

(9) Le tableau complet des raies (jusqu'à des équidistances d'environ 1 Å) peut être demandé directement à l'auteur.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des roches volcaniques à l'Ouest d'Alençon.* Note de M. **Maurice-J. Graindor** et Mme **Marie-Madeleine Roblot**, présentée par M. Paul Fallot.

Les roches volcaniques considérées comme interstatifiées dans le Cambrien sont antérieures à la transgression cambrienne, au Nord des Coëvrons (Mayenne).

Au Nord-Ouest et au Sud-Ouest d'Alençon affleurent, au sein des synclinaux paléozoïques, des formations volcaniques qui ont été considérées par les auteurs de la carte géologique au 1/80 000e, A. Bigot (Alençon et D. Oehlert (Mayenne), comme interstratifiées dans le Cambrien. Parmi ces roches, A. Bigot distinguait « des rhyolites, des brèches rhyolitiques, et des blaviérites »; de son côté, D. Oehlert mentionnait « des porphyroïdes, brèches pétrosiliceuses, tufs rhyolitiques, conglomérats, etc. ».

L'un de nous [1] avait mis en doute la distinction proposée par A. Bigot entre le poudingue pourpré (Sp), base du Cambrien, et les « grès feldspathiques » (Sag), niveau supérieur de cet étage, et avait montré que ces deux formations constituaient deux termes de passage latéral. En conséquence, on doit admettre que la transgression cambrienne est, dans la forêt d'Écouves, postérieure aux roches volcaniques de la région, puisque, comme l'avait d'ailleurs signalé A. Bigot, ces roches ont fourni une part importante des galets et arkoses du niveau des « grès feldspathiques »; de ce fait, l'âge des rhyolites situées au Nord-Ouest d'Alençon devenait incertain : elles pouvaient aussi bien appartenir au Cambrien moyen ou inférieur de la région, qu'à l'Antécambrien.

En vue de résoudre le problème de l'âge des formation volcaniques, nous avons cherché et trouvé, dans le poudingue de base cambrien, des galets dont l'origine incontestable permet de préciser l'âge du complexe volcanique. Cette recherche a été entreprise dans la région comprise entre Villaines-la-Juhel et Gesvres, au Nord des Coëvrons, parce que, d'une part, le complexe volcanique y est largement développé et que, d'autre part, la série stratigraphique cambrienne y est presque complète (les calcaires magnésiens situés vers la base du Cambrien régional et constituant un repère stratigraphique précis affleurent non loin de là).

Le poudingue cambrien que nous avons étudié est situé au Nord-Ouest de Saint-Paul-le-Gautier (Mayenne), au lieudit la Prisonnière. Ce poudingue appartient au flanc Sud du synclinal de Saint-Léonard-des-Bois où les calcaires magnésiens commencent à apparaître (ils se développent davantage vers le Sud).

Parmi les éléments de ce poudingue, nous n'avons pas trouvé de granites antécambriens : ceux-ci sont extrêmement écrasés [2], aussi peut-on présumer qu'ils n'ont pas fourni de galets. Par contre, nous avons rencontré

des galets de quartz et de grès briovériens rubéfiés. Mais la plus forte proportion des galets est constituée par des éléments appartenant à tous les types de roches volcaniques reconnus par nous entre Villaines-la-Juhel et Gesvres. Nous insistons sur ce fait, étant donné qu'il est toujours quelque peu hasardeux d'affirmer l'identité entre une roche volcanique en galet et la même roche en place.

Nous noterons en outre que la position stratigraphique du complexe rhyolitique, dans l'interprétation admise jusqu'ici, ne laisse point que d'étonner : en effet, selon la carte, le Cambrien ou l'Ordovicien pourraient indifféremment être transgressifs sur ce complexe, de même qu'ils peuvent l'être sur l'Antécambrien, et ce dans une aire très limitée n'excédant pas quelques kilomètres carrés. Ainsi, dans la Forêt de Pail où le Cambrien est assez épais pour que nous puissions y observer toute une série de schistes et grès, nous constatons d'après la carte que n'importe quel terme de la série cambro-silurienne serait en contact avec le complexe volcanique. Mais des recherches entreprises par ailleurs [2] montrent que ces contacts sont mécaniques. Il importait donc de trouver un argument stratigraphique autre que celui des contacts pour dater les formations volcaniques. C'est pourquoi nous attachons une grande importance à cette découverte qui tend à montrer que le complexe volcanique est antérieur au Cambrien.

En conséquence, s'il y a analogie absolue entre les formations volcaniques des Coëvrons et celles que nous avons observées, il faudra reconsidérer la carte de cette région et y apporter des corrections analogues à celles dont nous avons entrevu la nécessité entre Averton et Gesvres.

En conclusion des observations précédentes, nous considérons que les roches volcaniques situées au Nord-Ouest et au Sud-Ouest d'Alençon, sont antécambriennes, mais il ne nous est pas possible actuellement de les situer par rapport aux étages du Briovérien.

(1) M.-J. GRAINDOR, *Révision de la Feuille d'Alençon au 1/80 000e* (*Bull. Service Carte Géol. Fr.*, 55, n° 252, 1957).

(2) M.-J. GRAINDOR, *Granites et synclinaux paléozoïques entre Alençon et Mayenne* [*Bull Soc. Géol. France*, séance du 6 avril 1959 (à paraître)].

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la diffusion atmosphérique à grande échelle.* Note (*) de M. **Joseph Saïssac**, présentée par M. André Danjon.

1. Il s'agit d'observer et d'étudier la diffusion, à une certaine hauteur au-dessus du sol, dans des conditions de turbulence homogène et anisotrope, d'après des données eulériennes de vent. Les hypothèses adoptées, dont certaines sont à la base de la théorie statistique développée par G. I. Taylor ([1]) pour une direction quelconque, peuvent être exprimées ainsi :

1° Un système d'axes rectangulaires de référence étant choisi, l'origine O coïncidant avec le point des mesures, Ox avec l'axe du vent moyen (horizontal) de module $\bar{u}$, et Oz étant vertical, la trajectoire d'une particule issue de O à l'instant t' est définie en fonction du temps t par les composantes du déplacement,

$$(1) \qquad x=\bar{u}(t-t'), \qquad y(t, t')=\int_{t'}^{t} v\,dt, \qquad z(t, t')=\int_{t'}^{t} w\,dt,$$

où v et w sont les composantes de la vitesse instantanée suivant Oy et Oz respectivement. Il s'ensuit que la distribution des passages, dans un plan perpendiculaire à Ox situé à une distance donnée $x=\bar{u}$T, des particules émises à intervalles réguliers en O, est fournie par la considération de toutes les valeurs de t' correspondantes.

2° La notion d'émission successive de particules est assimilée à celle d'une émission continue avec un débit de masse constant Q. Cette hypothèse permet d'inférer que dans la formule de diffusion proposée dans une Note précédente ([2]),

$$(2) \qquad \mathrm{X}(x, y, z)=\frac{\mathrm{Q}}{4\pi(\lambda_y\lambda_z)^{\frac{1}{2}}}\exp\left[-\frac{\bar{u}}{4}\left(\frac{y^2}{\lambda_y}+\frac{z^2}{\lambda_z}\right)\right],$$

la concentration moyenne X (x, y, z) peut être assimilée, à un coefficient constant près, à la fréquence des passages dans une section élémentaire (dy, dz) considérée au point (x, y, z).

Il en résulte que dans l'expression des fonctions λ_y et λ_z,

$$(3) \qquad \lambda_y=\frac{\bar{u}}{2}\sigma_y^2, \qquad \lambda_z=\frac{\bar{u}}{2}\sigma_z^2,$$

σ_y et σ_z peuvent être pris au sens de Taylor, les diffusivités s'en déduisant par

$$(4) \qquad \mathrm{K}_y=\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{\lambda_y}{\bar{u}}\right), \qquad \mathrm{K}_z=\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{\lambda_z}{\bar{u}}\right).$$

2. La méthode consiste en premier lieu à enregistrer simultanément $y(t, 0)$ et $z(t, 0)$. Deux anémomètres à pales, conçus pour fournir une tension électrique continue, proportionnelle, signe compris, à la composante du

vent suivant l'axe de rotation, donnent respectivement w et v. Le premier a une orientation fixe; son axe est vertical. L'axe du second, orientable dans le plan horizontal est placé perpendiculairement au vent moyen, celui-ci étant repéré sur un enregistrement préalable, qui est d'ailleurs poursuivi pendant toute l'expérience à titre de contrôle. Les tensions fournies par les anémomètres sont intégrées électriquement et les valeurs obtenues sont respectivement proportionnelles à $z(t, 0)$ et $y(t, 0)$.

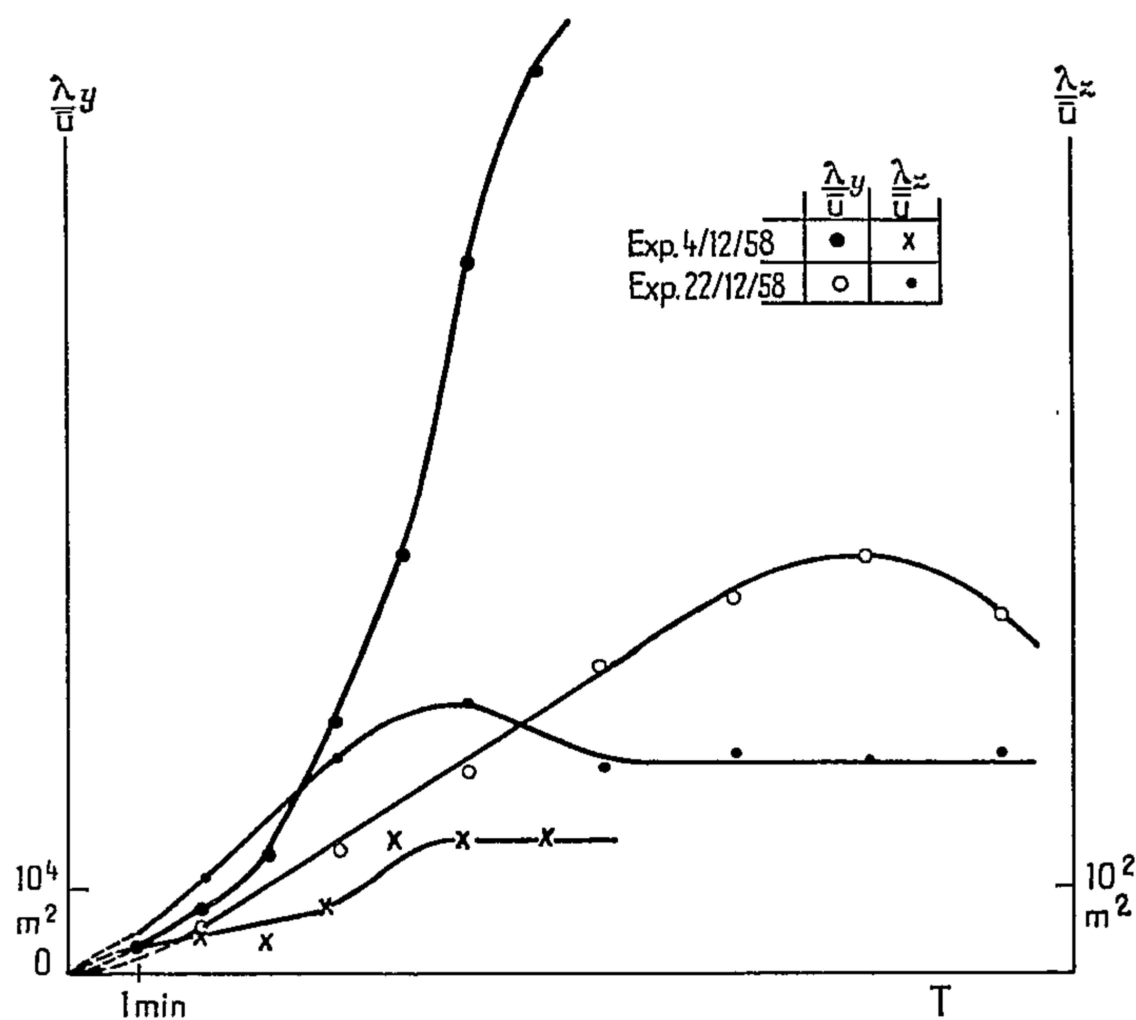


Fig. 1.

3. Des statistiques de déplacements sont établies, pour certaines valeurs $\bar{u}$T de x, en relevant sur les enregistrements précédents les valeurs de $y(t' + T, t')$ et $z(t' + T, t')$. Les diagrammes de fréquences obtenus, dont la forme gaussienne est vérifiée, permettant l'évaluation de $\lambda_y/\bar{u}$ et $\lambda_z/\bar{u}$.

4. La durée d'enregistrement (maximum de t') étant de l'ordre de 1 h, la diffusion observée comprend la turbulence à grande échelle, et le domaine prospecté longitudinalement (maximum de $\bar{u}$T) couvre en général quelques kilomètres.

Jusqu'à une certaine valeur de T, la forme de $\lambda_y/\bar{u}$ et de $\lambda_z/\bar{u}$ est analogue à celle qui a été obtenue généralement par la méthode photométrique [2] et, dans ce domaine, le rapport K_y/K_z, qui peut caractériser l'anisotropie, est de l'ordre de 10^2 (*fig.*).

Pour de plus grandes valeurs de T on observe une diminution des diffusivités (*fig.*). Des diffusivités décroissantes ont été également observées par G. R. Hilst et C. L. Simpson [3] avec une méthode totalement différente appliquée à la seule diffusion verticale et à des cas d'inversion de température.

On trouve couramment des cas où la diffusivité s'annule et où elle devient négative (*fig.*).

5. Dans leur ensemble ces résultats infirment l'universalité du schéma d'autocorrélation dans le temps adopté initialement par G. I. Taylor pour les vitesses turbulentes.

En fait, ils ne font que traduire l'existence de périodes privilégiées de longue durée dans la turbulence naturelle, et, par là, montrent l'intérêt d'une étude des autocorrélations à grande échelle de temps.

Notons que, d'une part le fait de négliger les variations de vitesse longitudinale et, d'autre part, l'inertie assez importante de l'ensemble instrumental annihilent partiellement l'effet de la diffusion relative. Mais, vu les ordres de grandeur intéressés, la correction qui serait apportée aux résultats présents ne paraît pas devoir les modifier considérablement.

(*) Séance du 23 mars 1959.
(1) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A, 151, 1935, p. 421.
(2) J. Saissac, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1371.
(3) G. R. Hilst et C. L. Simpson, *J. Met.*, 15, n° 1, 1958, p. 125-126.

(*Observatoire de Magny-les-Hameaux.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Perturbations ionosphériques à début brusque causées par une explosion atomique.* Note de M. ATSUSHI KIMPARA, présentée par M. André Danjon.

Lors d'une explosion nucléaire à haute altitude, les circonstances météorologiques ont permis d'observer un renforcement des atmosphériques dû à une perturbation ionosphérique à début brusque.

Nous avons observé des perturbations ionosphériques à début brusque (PIDB) le 12 août 1958 à deux reprises, par l'enregistrement des atmosphériques sur 21 et sur 27 kc/s à Toyokawa (voir *fig.* 1 et tableau I). En même temps que la PIDB n° 1, nous avons observé des sursauts sur les enregistrements des ondes solaires à Toyokawa (*voir* tableau II). Quant à la PIDB n° 2, on a observé un faible sursaut des ondes solaires, seulement sur 200 Mc/s; il a commencé à 10 h 40,5 m T. U. et continué pendant 1 m avec l'intensité 80.10^{-22} $W\text{-}m^{-2}.c/s^{-1}$, tandis qu'on observait les ondes solaires sur 200, 545 et 2980 Mc/s aux Pays-Bas et sur 536 Mc/s en Tchécoslovaquie.

TABLEAU I.

N° de l'observation.	Fréquence (kc/s).	Temps observé (en T. U.). Commencement.	Maximum.	Fin.
1	10	non	non	non
	21	$04^h 28^m$	$04^h 36^m$	$05^h 06^m$
	27	04 27	04 36	05
2	10	non	non	non
	21	$10^h 45^m$	$10^h 51^m$	$11^h 27^m$
	27	10 44	10 51	11 20

TABLEAU II.

Fréquence (Mc/s).	Temps observé (en T. U.). Commencement. h m	Maximum. h m	Durée (m).	Type.	Intensité en $W\text{-}m^{-2}.c/s^{-1}$
9400	04 20	04 35.4	23	CD	49
3750	04 20	04 26,0	21	CD	72
2000	04 19	04 26.4	22	CD	31
1000	04 22	04 22.6	1.5	CD	13

Selon M. Hakura [1] les sursauts en haute fréquence sont accompagnés par des évanouissements brusques et les sursauts en basse fréquence par des perturbations magnétiques. Par conséquent, le sursaut correspondant au n° 2, aux Pays-Bas, ne semble-t-il présenter aucune corrélation avec la PIDB en question. D'ailleurs d'après notre expérience [2], quand on observait une PIDB sur 21 et sur 27 kc/s et rien sur 10 kc/s, cette PIDB coïncidait toujours avec des apparitions de la couche D anormale; cependant

si l'on trouve des augmentations lentes des atmosphériques simultanément sur 10, 21 et 27 kc/s, il y a présence de phénomènes météorologiques actifs comme les orages, les typhons, les fronts, etc.

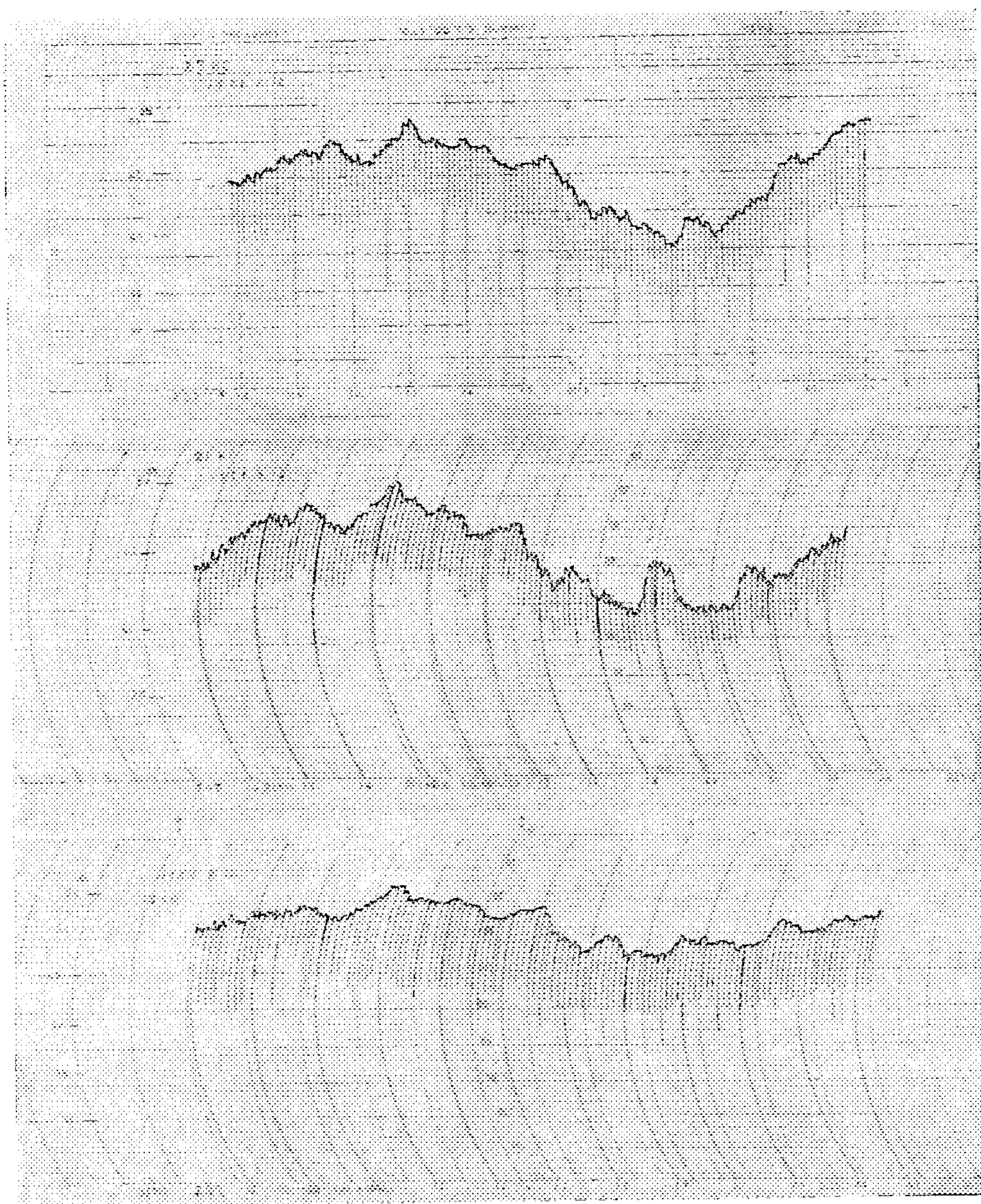


Fig. 1.
Enregistrement des atmosphériques sur 10, 21 et 27 kc/s.

Les éruptions solaires et les explosions atomiques émettent des rayons X, des rayons ultraviolets, etc.; les formes de PIDB trouvées sur l'enregistrement des atmosphériques sont toujours similaires (*fig.* 1).

Bien que les rayonnements émis par les explosions atomiques soient

très faibles en comparaison de ceux émis par les éruptions solaires, les émissions seraient souvent assez fortes pour produire des couches D anormales, si les explosions ont lieu en haute atmosphère. La PIDB due à l'explosion du 1er août 1958 n'a pas été observée sur l'enregistrement des atmosphériques; mais à ce moment-là il y avait des perturbations météorologiques tout autour du Japon, et les augmentations simultanées des atmosphériques sur 10, 21 et 27 kc/s trouvées sur l'enregistrement surpassent sans doute les effets de l'explosion atomique.

(1) K. SHINO et Y. HAKURA, *Rep. Ionosphere Res. Japan.*, 12, nº 3, 1958, p. 285.
(2) A. KIMPARA, *Proc. Res. Inst. Atm.*, 2, 1954, p. 40.

(*Institut de Recherche des Atmosphériques de l'Université de Nagoya, Toyokawa, Japon.*)

PALYNOLOGIE. — *Observations sur la végétation würmienne et post-würmienne en Normandie.* Note (*) de Mme **Madeleine Van Campo** et M. **Henri Elhai**, présentée par M. Roger Heim.

L'analyse pollinique de sédiments variés du Quaternaire de Normandie permet de reconstituer la végétation en Normandie au début de la dernière période froide (Würm), au Tardi-glaciaire würmien et au Post-glaciaire. L'influence de l'Homme se marque fortement au cours des épisodes les plus récents (défrichements et cultures).

La végétation au début du Würm. — Une gravière ouverte dans la vallée de la Dives (commune de Quétiéville, Calvados, Carte de Falaise 1/80 000e, quart N. E.) a livré d'une part : quatre dents d'*Elephas primigenius* et un fragment de défense (longueur de 80 cm), des dents de *Rhinoceros tichorhinus*, *Cervus elaphus*, *Rupicapra rupicapra*, *Equus caballus* et divers fragments d'os longs; d'autre part : un coup de poing moustérien de tradition acheu-léenne. Ces fossiles et le coup de poing peuvent être vraisemblablement datés de la fin de l'inter-glaciaire Riss-Würm ou du début du Würm. L'analyse pollinique effectuée à partir de restes humiques conservés dans les fissures des dents et de la défense d'*Elephas* confirme cette dernière datation. 222 grains de pollen et spores ont été déterminés :

Arbres et arbuste. — *Betula*, 13; *Pinus*, 5; *Ulmus*, 5; *Alnus*, 2; *Quercus*, 1; *Corylus*, 1; *Salix*, 2; *Juniperus*, 3.

Herbes. — *Gramineæ*, 78; *Compositæ* : type *Tubuliflora*, 6; type *Taraxacum*, 1; *Artemisia*, 8; *Renonculaceæ*, 18; *Plantago lanceolata*, 11; *Plantago* sp., 18; *Rumex*, 5; *Filipendula ulmaria*, 10; *Chenopodiaceæ*, 2; *Monocotyledones*, 2; *Empetrum nigrum*, 1; *Cyperaceæ*, 5; *Cruciferæ*, 1; *Hydrocotyle vulgaris*, 3; *Lemna*, 1; *Poterium sanguisorba*, 1; *Lycopodium selago*, 2; *Filicales*, 16; *Calluna vulgaris*, 1; Divers, 5. L'abondance des plantes herbacées (85,9 % du total) avec prédominance des Graminées (34,5 %) s'oppose au faible pourcentage des arbres et arbustes. Le paysage végétal devait être une steppe froide parsemée de rares bouquets d'arbres.

Le Tardi-glaciaire et le Post-glaciaire. — Deux sondages ont été effectués : à Bellengreville, au Sud-Est de Caen (un sondage de 6,90 m), et dans le marais Vernier, au Sud de l'estuaire de la Seine (sondages multiples entre 6,50 et 6,90 m). Les analyses polliniques des sédiments donnent une image cohérente de l'évolution de la végétation du Tardi-glaciaire au Sub-Atlantique.

Le Tardi-glaciaire est représenté à Bellengreville : deux cailloutis calcaires de solifluction (entre 5,75 et 6,90 m) sont séparés par une mince couche de boue argilo-calcaire gris-vert entre 6,25 et 6,40 m. Ces deux cailloutis correspondent aux phases I et III [1] de la chronologie classique (Dryas ancien et Dryas récent), la phase intermédiaire peut être synchro-

nisée avec l'Alleröd. Si la stratigraphie permet la distinction des phases, l'analyse pollinique ne montre pas de variation fondamentale de la végétation du fait de la latitude ([2]) : le Pin est quasi exclusif avec 80 à 98 % du total des arbres; les autres essences (Bouleau, Chêne, Orme, Tilleul et Aulne) ne sont présents que par quelques rares grains. Aux grains de pollen d'arbres s'ajoutent le pollen d'*Ephedra distachya*, les spores de *Cryptogramma* (fougère des montagnes élevées) — toutes deux disparues de Normandie —, le pollen de *Juniperus*, *Artemisia*, de nombreuses Composées, Graminées et Cypéracées, des spores d'*Ophioglossum*.

Le Post-glaciaire est représenté d'une part à Bellengreville pour les premières phases (du Préboréal au Sub-boréal), d'autre part au marais Vernier pour les dernières phases (de l'Atlantique au Sub-Atlantique). Au Préboréal et au Boréal (zones IV et V), des changements considérables dans la sédimentation (apparition de la boue lacustre) et dans la végétation se produisent : la prédominance du Pin commence à s'effacer, le Noisetier augmente beaucoup, la courbe de l'Orme et du Chêne devient continue. Au Boréal, la Chênaie mixte s'installe définitivement.

A l'Atlantique et au Sub-boréal, les deux analyses se superposent : la chênaie reste prépondérante, mais l'Orme décroît vers 3 m (à Bellengreville) et 5 m (au marais Vernier) ce qui sépare l'Atlantique (VII *a*) du Sub-boréal (VII *b*). Un peu avant cette limite, le pollen de *Quercus ilex* ([3]) monté vers le nord à la faveur du réchauffement post-glaciaire disparaît. La présence d'un grain de pollen de *Vitis* (à 2,20 m dans le Sub-boréal de Bellengreville ([4])) est à signaler.

Le Sub-Atlantique n'est représenté qu'au marais Vernier. C'est la phase du Hêtre par excellence. Présent depuis la base par quelques grains, cet arbre donne une courbe continue et son pourcentage s'élève à 45 et 50 % du total des arbres. Il est probable qu'avant l'installation de la hêtraie, le Hêtre existait déjà à l'état d'individus isolés depuis le début de l'Atlantique au moins, ce qui doit faire admettre des zones refuges peu éloignées pendant le Glaciaire (Observation identique dans l'analyse d'un sondage du marais de Georges à l'Ouest de Carentan, Manche).

Défrichement. — Leur trace est relevée au marais Vernier, mais aussi dans toutes les analyses que nous avons effectuées en Normandie (marais de Georges, d'Appeville, Chef-du-Pont, Gathémo et tourbières littorales diverses). L'éclaircissement des forêts se marque par une augmentation des pourcentages des herbes, d'une part, et, d'autre part, par l'accroissement de quelques-unes des espèces arbustives : Bouleau et Noisetier. Nous avons noté des restes de bois carbonisé vers 2 m de profondeur (dans le marais Vernier). Le défrichement permet un développement rapide des Graminées (nombreuses pointes de la courbe au-dessus de 3 m, et plus de 60 % du total des arbres), des bruyères (Ericales dépassant 100 % du total des arbres à presque tous les niveaux au-dessus de 2 m), des plantains (surtout lancéolé) et des composées. De même, quelques grains de pollen

d'armoise ont été trouvés et le *Rumex* donne une courbe presque continue à partir de 3 m. Lorsqu'il y a possibilité de régénération naturelle de la forêt, ce sont les espèces pionnières, Bouleau et Noisetier, qui reconquièrent les premières le terrain, d'où le pourcentage relativement élevé de ces deux arbres.

Culture de céréales. — Les grains de pollen des Graminées cultivées ont une taille supérieure à celle des grains des Graminées sauvages (*Elymus arenarius*, qui fait exception, n'est pas signalé dans cette partie de la Normandie). La structure de l'exine et la forme du pore des gros grains de pollen de Graminées trouvés dans le haut du diagramme rappellent très nettement le pollen de seigle. De telles céréales se rencontrent surtout à partir de 2 m ce qui pourrait correspondre, par rapport aux datations absolues au radio-carbone des diagrammes anglais, au Gallo-romain.

Deux grains de *Juglans regia* ont été trouvés à 1,45 et 1, 55 m. Le Noyer présent dans les inter-glaciaires de l'Europe (H. Godwin, 1956) a disparu depuis au moins le dernier Glaciaire. C'est un arbre du Sud-Est de l'Europe dont la date d'introduction en Europe occidentale n'est pas connue avec précision. Elle est probablement antérieure au Moyen-Age et peut correspondre au début de l'ère chrétienne. Ajoutons que nous avons trouvé des faits concordants dans une tourbière littorale sise à Lingreville (Manche) : plusieurs grains de pollen de *Juglans* ont été repérés dans des niveaux datés par des poteries gallo-romaines de la fin du I[er] siècle (datation de Jean-Jacques Hatt). Aux mêmes niveaux, dans cette dernière tourbière, le pourcentage des plantes herbacées dépasse de beaucoup celui des arbres, ce qui indique un défrichement. L'analyse pollinique confirme cette évolution : accroissement des graminées avec pollen de céréales, Cypéracées, Composées (type *Taraxacum*) et aussi l'analyse des restes macroscopiques (détermination de Miss Camilla Lambert, Botany School, Cambridge) : graines de *Chenopodium*, *Stellaria media*, fruit de *Valerianella rimosa.* Toutes ces plantes croissent dans les lieux cultivés. Enfin, un échantillon contenait une graine d'avoine cultivée (du groupe *Avena sativa*).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) H. Godwin, *The History of the British Flora*, Cambridge, 1956, 384 pages.

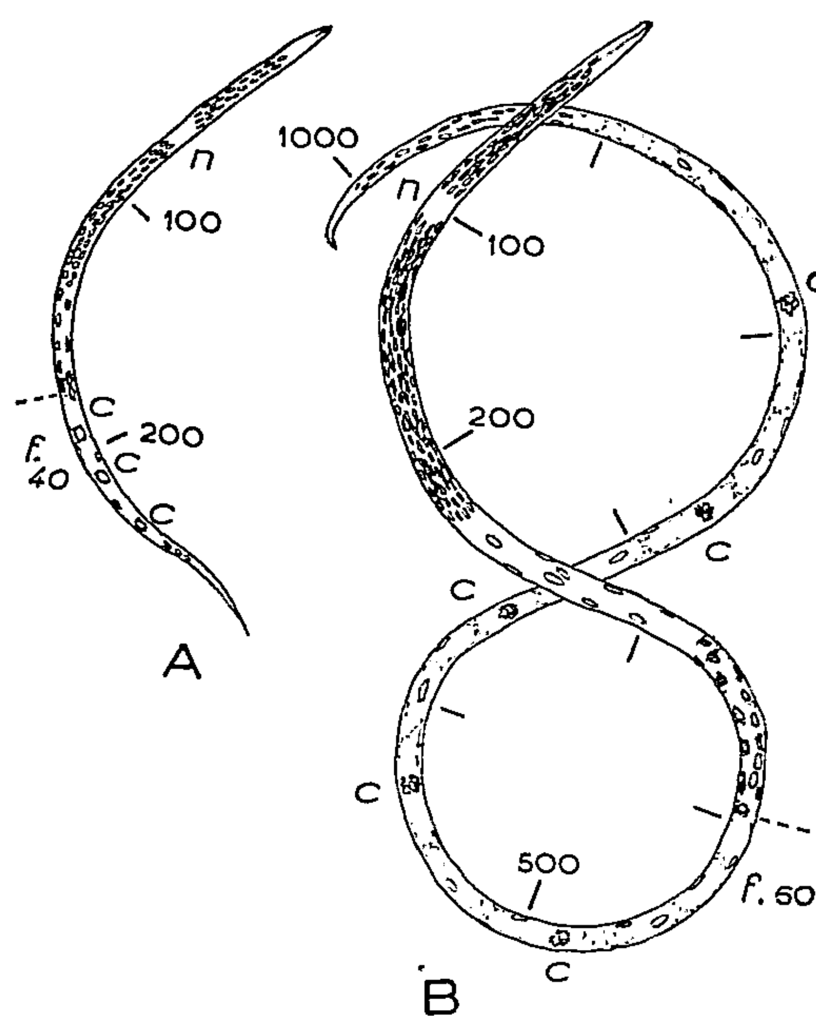
(2) K. Faegri et J. Iversen, *Text. book of pollen-analysis*, Copenhague, 1950.

(3) M. Van Campo et H. Elhai, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 103, nos 5-6, 1956, p. 254-260, 2 fig., 2 pl.

(4) La tourbière de Bellengreville a été étudiée sur les conseils de G. Lemée.

ZOOLOGIE. — *Observations sur le polymorphisme des larves infectieuses chez les Mermithidæ (Nématodes).* Note (*) de M. **Albert Couturier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Mermithidæ sont des Nématodes pour la plupart parasites d'Insectes, à l'état larvaire. La larve, arrivée à complet développement, quitte sa victime pour mener une vie libre dans le sol ou dans l'eau. L'adulte apparaît



Polymorphisme des larves infectieuses chez les Mermithidæ.
A. *Pseudomermis hagmeieri*; B. *Tunicamermis melolonthæ*;

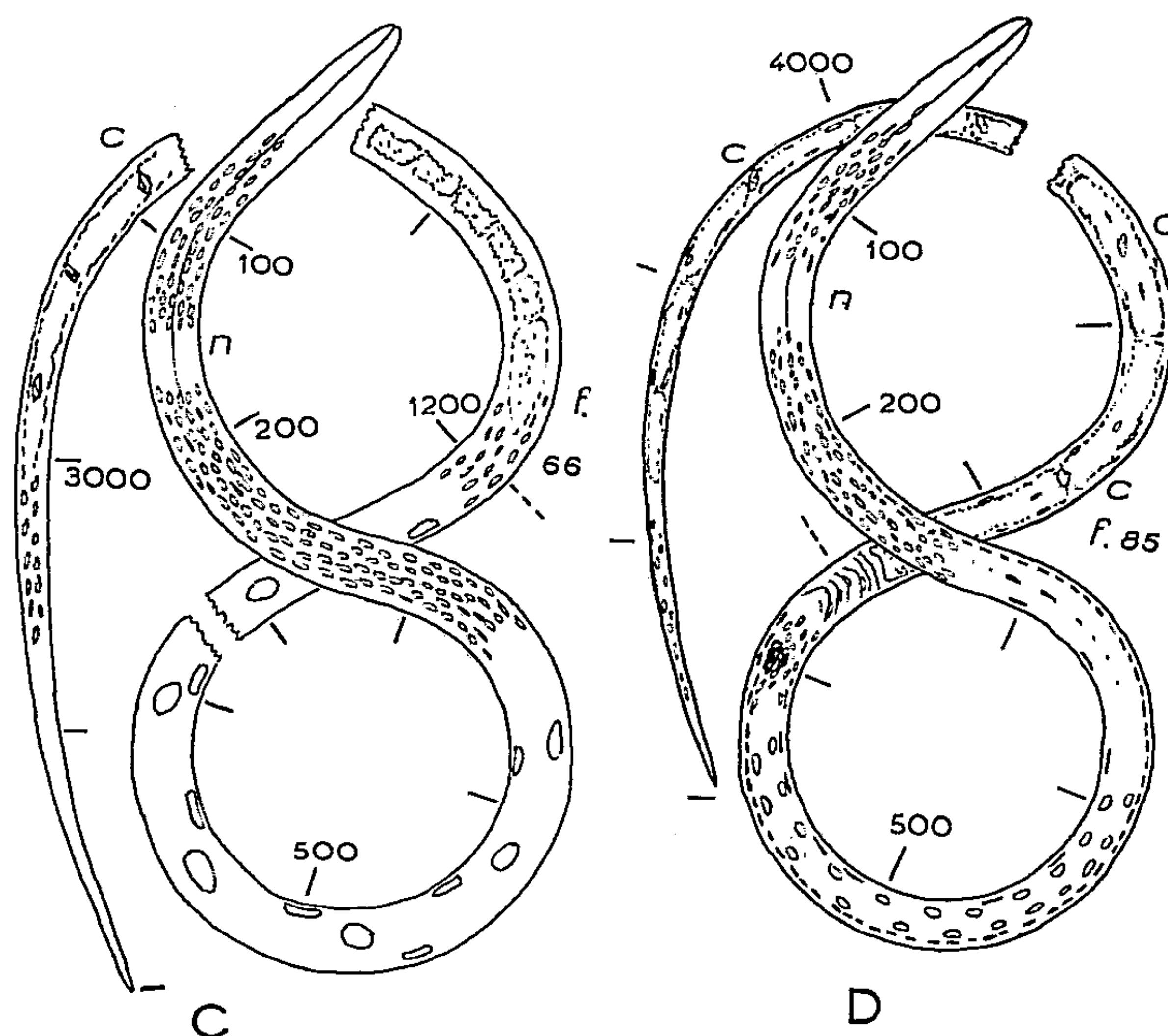
généralement plus tard après une mue. Les œufs donnent une larvule dite *infectieuse* qui, pour croître, doit pénétrer dans la cavité générale d'un hôte, et le cycle recommence.

La systématique des Mermithidæ est basée principalement sur les organes sensoriels de la tête (papilles, amphides) et leur éthologie est, en général, peu connue.

L'examen de quelques genres nous a permis de reconnaître chez les larves infectieuses un *polymorphisme* remarquable en opposition avec la morphologie des adultes qui, par suite d'un phénomène de convergence dû au parasitisme, ne présentent pas de caractères bien apparents. En outre, les dimensions des adultes ne peuvent être utilisées car elles varient avec la grandeur de l'hôte et avec le nombre d'individus qui en proviennent. Les larvules, au contraire, montrent une plus grande stabilité de taille

et les traits fondamentaux de leur organisation interne peuvent se ramener à quelques éléments que nous définissons comme suit :

1° Une région antérieure contenant les organes vitaux dont certains seulement fixent le carmin aluné (noyaux de la région œsophagienne et des champs hypodermiques). La partie avant ou tête, l'anneau nerveux (*n*) et la région post-œsophagienne ne se colorent pas (à l'exception des stichocytes). L'extrémité distale est bien marquée par l'intestin et les cellules mères des organes génitaux;



C. *Hexamermis* sp.; D. *Agamermis cobbi.*
Les longueurs sont exprimées en microns,
le trait tireté est situé entre la région antérieure et le flagelle.
c, cristalloïdes; *f*, flagelle avec, en regard, valeur du coefficient flagellaire; *n*, anneau nerveux.

2° Une région postérieure ou *flagelle* (*f*) peu colorable, d'aspect vacuolaire, contenant souvent des cristalloïdes à des emplacements assez bien définis. Elle se termine par une queue plus ou moins allongée. Le flagelle facilite la progression du Nématode.

Cette distinction est évidente chez les larvules des genres *Agamermis* et *Hexamermis*, on la retrouve aisément chez d'autres types très différents (*voir* figure).

Le *coefficient flagellaire* défini par la formule

$$\varphi = \frac{f}{l} \times 100$$

donne la grandeur relative du flagelle exprimée en pour-cent de la longueur totale (*l*) de la larvule, il permet de préciser la situation du Nématode au point de vue évolutif.

Pseudomermis hagmeieri Schuurmans-Stekhoven et Mawson ([1]), ([2]) est certainement le plus primitif avec une larvule très petite, analogue à celle des familles voisines à vie libre. Le flagelle, réduit, est à peu près égal aux 2/3 de la région antérieure ($\varphi = 40$). Le nombre limité de quatre papilles céphaliques confirme cette impression.

Chez *Tunicamermis melolonthæ* Schuurmans-Stekhoven, Mawson et Couturier ([1]) et chez *Hexamermis* sp., les valeurs du coefficient flagellaire sont voisines (60 et 66), mais les larvules diffèrent profondément l'une de l'autre par la taille et par des caractères internes. En outre, les éthologies sont très dissemblables. *Tunicamermis* détermine chez la larve du Hanneton commun (*Melolontha melolontha* L.) la formation d'une galle animale à l'intérieur de laquelle il se développe ([3]). *Hexamermis*, au contraire, reste libre dans la cavité générale de son hôte, comme tous les autres Mermithidæ actuellement connus ([4]).

Enfin, pour *Agamermis cobbi* Schuurmans-Stekhoven et Mawson ([1]) (très proche de *Agamermis decaudata* Cobb, Steiner et Christie) φ est très élevé (85 environ). En outre, le flagelle est séparé de la région antérieure par une série de cloisons transversales caractéristiques (nodus) au niveau desquelles il s'autotomise au moment de la pénétration de la larvule dans le corps de l'hôte, il ne participe donc pas à la formation du parasite ([5]).

Ces exemples, limités à quelques cas extrêmes (nous en développerons d'autres par ailleurs), révèlent une élongation graduelle du flagelle qui, chez les formes les plus évoluées, ne joue plus qu'un rôle de propulsion. Quoi qu'il en soit, les adultes de ces différentes espèces atteignent couramment 300 mm de longueur.

Le polymorphisme des larves infectieuses est concrétisé par les variations du coefficient flagellaire φ. Ce dernier fournit un bon critère susceptible d'être utilisé en systématique en le combinant avec les dimensions absolues et avec le rapport de de Man (longueur/diamètre); il aide, en outre, à comprendre l'évolution de la famille des Mermithidæ encore si méconnue.

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) J. H. SCHUURMANS-STEKHOVEN et P. M. MAWSON, *Ann. par. hum. comp.*, 30, 1955, p. 69-82.

([2]) A. COUTURIER, *P. V.* 8e *Congr. Intern. Entom.*, Stockholm, 1950, p. 637-639.

([3]) A. COUTURIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 884; 236, 1953, p. 1201.

([4]) A. COUTURIER, *Ann. Epiphyties*, 1950, p. 13-37.

([5]) J. R. CHRISTIE, *J. agr. res.*, 52, 1936, p. 161-198.

(*Institut National de la Recherche agronomique Station de Zoologie agricole, Colmar*)

PHYSIOLOGIE. — *La pyrathiazine est un antihistaminique capable de provoquer le déciduome utérin par libération d'histamine dans l'organisme.* Note de MM. **Moses Chaim Shelesnyak** et **P. F. Kraicer**, présentée par M. Robert Courrier.

Une injection intrapéritonéale de 20 mg de pyrathiazine au 4e jour de la pseudo-gestation chez le Rat provoque une réaction déciduale. Cette réaction est empêchée par un traitement préalable à la pyrathiazine au cours des jours précédents. Le même traitement préalable supprime l'action d'une dose léthale de la substance 48/80. La pyrathiazine est un histamino-libérateur efficace.

Pour M. C. Shelesnyak (1), (2), l'histamine joue un rôle déterminant lors de la formation d'une réaction déciduale dans la muqueuse utérine. P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak (3) ont provoqué la réaction déciduale chez des rattes en pseudo-grossesse au moyen d'une injection unique, intra-péritonéale ou intraveineuse, soit d'histamine, soit du corps appelé 48/80 qui est histamino-libérateur, soit de chlorhydrate de pyrathiazine (N-β-1-pyrrolidyléthylphénothiazine). Or, la pyrathiazine est un antagoniste de l'histamine : instillée dans l'utérus traumatisé au cours d'une pseudo-gestation (Rat), elle se révèle comme l'inhibiteur le plus actif de la réaction déciduale. Ce paradoxe s'explique par le fait que les antihistaminiques sont capables aussi de provoquer la libération d'histamine dans l'organisme (5), (6), (7).

La présente Note relate des expériences préliminaires entreprises dans l'intention de rechercher si la pyrathiazine peut libérer assez d'histamine pour épuiser en quelques jours l'organisme de cette substance. La pyrathiazine est-elle capable d'agir comme le corps 48/80 qui tarit la source de l'histamine organique quand on l'administre chaque jour en quantité croissante pendant une semaine et demie environ (8) ?

Si l'histamine est libérée jusqu'à épuisement par la pyrathiazine, le Rat, qui a reçu une série d'injections de cette dernière substance, doit tolérer une dose léthale de l'histamino-libérateur 48/80; de même la femelle, dépourvue d'histamine par le même traitement, ne doit plus donner de réaction déciduale après administration, au 4e jour de la pseudo-grossesse, de 20 mg de pyrathiazine en une seule injection intrapéritonéale.

Expériences. — A. On prend trois séries de huit rattes chacune. On les rend pseudo-gestantes par stimulation électrique du col utérin (9).

La première série reçoit, deux fois par jour, une injection intrapéritonéale de 10 mg de pyrathiazine au cours des 1er, 2e et 3e jours de la pseudo-grossesse, de manière à épuiser l'organisme d'histamine.

La deuxième série reçoit une seule injection intrapéritonéale quotidienne de 10 mg de pyrathiazine pendant les trois premiers jours également.

La troisième série constituera les témoins qui ne subissent pas de traitement préalable.

Au 4[e] jour de la pseudo-gestation, les 24 animaux des trois séries reçoivent 20 mg de pyrathiazine en une seule injection intrapéritonéale dans le but de rechercher une réaction déciduale.

Tous les animaux sont sacrifiés le 8[e] jour de la pseudo-grossesse et l'on examine leur utérus.

B. On prend deux séries de quatre rats chacune. L'une sert de témoin; l'autre reçoit pendant trois jours une injection quotidienne intrapéritonéale de 20 mg de pyrathiazine. Au 4[e] jour, les huit rats des deux séries reçoivent une dose léthale de l'histamino-libérateur 48/80, soit 3 μg par gramme de poids corporel.

Les résultats des expériences A et B sont présentés dans le tableau suivant :

	Rats.	Traitement. Œstrus (jour 0).	Jours 1, 2, 3.	Jour 4.	Résultats. Réponse déciduale (*).	Poids utérin en mg (moyenne).
A.	8...	Stimulation électrique du col utérin	10 mg pyrathiazine intrapéritonéale 2 fois par jour	20 mg pyrathiazine intra-péritonéale	Pas de réaction déciduale	360 ± 25
	8...	id.	10 mg pyrathiazine intrapéritonéale une fois par jour	id.	Six petites réactions déciduales	518 ± 54
	8...	id.	Témoins	id.	Sept réactions déciduales intenses et une petite réaction	1943 ± 288
B.	4...	–	20 mg pyrathiazine intrapéritonéale par jour	3 μg/g de 48/80 en intra-péritonéale	4 vivants	
	4...	–	Témoins	id.	4 morts	

(*) Réaction déciduale vérifiée histologiquement.

Discussion. — La méthode de Kraicer et Shelesnyak [3] a été conçue pour prouver qu'une libération brutale d'histamine dans la circulation générale peut provoquer la réaction déciduale chez la Ratte pseudo-gestante. Puisqu'une dose massive d'histamine, ou de l'histamino-libérateur 48/80, est nécessaire pour déclencher le déciduome utérin, on pouvait supposer que l'histamine initialement libérée dans la circulation par un *antihistaminique*, atteindrait l'utérus, mais que l'animal serait protégé contre cette histamine par la substance antihistaminique injectée. Si la réaction déciduale n'est pas inhibée par l'antihistaminique, donné en

injection intrapéritonéale ou intraveineuse, cela tient à la nature de l'absorption et à la distribution de l'antihistaminique dans l'organisme du Rat ([10]).

On peut conclure que l'antihistaminique pyrathiazine provoque une libération initiale d'histamine et que la source organique de cette histamine peut être épuisée après quelques jours de traitement avec cet antihistaminique; on en a la preuve dans les résultats négatifs obtenus pour le déciduome (A) ou pour la dose léthale (B) dans les cas où les animaux avaient subi le prétraitement de trois jours à la pyrathiazine.

La méthode d'obtention du déciduome chez la Ratte pseudo-gestante par une injection intrapéritonéale de 20 mg de pyrathiazine, offre un procédé plus simple que le traumatisme opératoire.

(1) M. C. SHELESNYAK, *Amer. J. Physiol.*, 170, 1952, p. 522; *Rec. Progr. Horm. Res.* 13, 1957, p. 269; *Bull. Soc. Roy. Belge Gyn. Obs.*, 27, 1957, p. 521.
(2) Y. CHAMBON et H. LEFREIN, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 821; 147, 1953, p. 1950.
(3) P. F. KRAICER et M. C. SHELESNYAK, *J. Endocrin.* (London), 17, 1958, p. 324.
(4) M. C. SHELESNYAK, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 396.
(5) J. PELLERAT et M. MURAT, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946, p. 297.
(6) O. ARUNLAKSHANA, *J. Physiol.* (London), 119, 1952, p. 47 P.
(7) K. G. SCOTT, R. R. SCHELINE et R. S. STONE, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 927.
(8) W. FELDBERG et J. TALESNICK, *J. Physiol.* (London), 120, 1953, p. 550.
(9) M. C. SHELESNYAK, *Anat. Rec.*, 49, 1931, p. 179.
(10) M. C. SHELESNYAK et A. M. DAVIES, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 629.

Ces recherches ont été effectuées en partie à l'aide d'une subvention du « Population Council » de New-York. M. J. Shalom nous a aidés du point de vue technique.

(*Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude du stimulus ventilatoire proprioceptif mis en jeu par l'activité motrice chez l'Homme.* Note de M. **Pierre Dejours**, Mlle **Yvette Labrousse** et Mme **Andrée Teillac**, présentée par M. Léon Binet.

La mobilisation passive des membres entraîne une hyperventilation [1], [2], [3], [4]. Ce phénomène est dû à l'excitation de récepteurs proprioceptifs et non à celle de récepteurs cutanés stimulés par la déformation des téguments au cours de la mobilisation passive. En effet, de larges excitations cutanées ne provoquent que de faibles et inconstantes réactions ventilatoires qui disparaissent complètement sous anesthésie générale légère alors que l'effet de la mobilisation passive persiste; de plus, les contractions réflexes à la percussion répétitive des tendons rotuliens à la fréquence de 1 par seconde s'accompagne d'une augmentation immédiate de la ventilation, tandis que la percussion répétée de la peau à la même fréquence ne donne pas de réactions ventilatoires (tableaux I et II).

Tableau I.

	État de veille.				Anesthésie.			
	R. rotuliens.		Mobil. pass.		R. rotuliens.		Mobil. pass.	
	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.
Réf.	6,1	9,7	6,5	11,6	5,9	15,8	7,2	20,8
Test.	8,2	13,6	11,1	15,8	7,4	17,3	8,8	23,5
Δ.	+2,1	+ 3,9	+ 4,6	+ 4,2	+1,5	+ 1,5	+1,6	+ 2,7
$\sigma_{\bar{\Delta}}$.	0,28	0,5	0,5	1,1	0,4	0,8	0,4	0,5
n.	18		16		9		16	

Effet de l'anesthésie générale chez l'Homme (pentothal et protoxyde d'azote) sur les réactions ventilatoires dues :

— à la mobilisation passive (sujet allongé; mouvement alternatif des jambes de la verticale à l'horizontale à la fréquence de 60/mn);

— aux contractions réflexes des quadriceps (percussion des tendons rotuliens à la fréquence de 60/mn).

Référ. : moyenne des cinq cycles ventilatoires qui précèdent la période de test; débit ventilatoire, $\dot{V}$, en l/mn BTPS et fréquence respiratoire, *f*, par minute.

Test : $\dot{V}$ et *f* du premier cycle de mobilisation ou de percussion répétitive des tendons.

Δ : différence entre test et référence.

Les valeurs Δ sont affectées de leur erreur type.

Il existe, par conséquent, un stimulus ventilatoire proprioceptif mis en jeu par les conditions mécaniques dans les membres au cours de l'exercice. L'origine de ce stimulus peut être articulaire ou musculo-tendineuse.

1. Chez l'Homme, les réactions ventilatoires aux contractions réflexes des triceps suraux (réflexes achilléens) sont les mêmes que les mouvements d'extension du pied sur la jambe se fassent normalement ou soient bloqués

par une contention convenable du pied (tableau II, col. 1 et 2); d'autre part, la stimulation mécanique des récepteurs articulaires par la mobilisation transversale, rapide et ample des rotules ne provoquent aucun effet ventilatoire (tableau II, col. 4). Mais les stimulations réalisées par la mobilisation des rotules sont relativement faibles et n'excitent pas sans doute tous les types de récepteurs ([5]); aussi reste-t-il possible que la stimulation des récepteurs articulaires entraîne des réactions ventilatoires.

Tableau II.

	1.		2.		3.		4.		5.		6.	
	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.	$\dot{V}$.	*f*.
Réf....	5,5	10,0	5,6	10,4	5,6	10,4	5,6	9,4	5,1	8,9	4,8	8,9
Test....	7,4	14,8	7,1	14,3	5,6	11,2	5,8	10,9	5,9	13,0	7,7	15,5
Δ......	+1,9	+4,8	+1,5	+3,9	0	+0,8	+0,2	+1,5	+0,8	+4,1	+2,9	+6,6
σ_{Δ}....	0,3	0,5	0,3	0,7	0,2	1,0	0,3	0,4	0,3	0,7	0,3	0,7
n......	20		20		20		18		10		10	

Réactions ventilatoires à des stimulations mécaniques, cutanées ou proprioceptives diverses.

Col. 1 *et* 2 : Réflexes achilléens à la fréquence de 60/mn; *col.* 1 : les pieds fixés à des semelles peuvent tourner librement autour d'un pivot; *col.* 2 : l'extension réflexe est empêchée par un système de blocage.

Col. 3 : Percussion non réflexogène de la peau à la fréquence de 60/mn : aucune réaction ventilatoire dans cette excitation cutanée servant de témoin aux excitations proprioceptives.

Col. 4 : Mobilisation transversale, rapide et ample des deux rotules à la fréquence 60/mn.

Col. 5 *et* 6 : Réflexes rotuliens à la fréquence de 60/mn (percussion légère des tendons); *col.* 5 : le sujet est en relaxation; *col.* 6 : le sujet ferme les mains sans effort pendant le test; dans ce cas les secousses réflexes et les effets ventilatoires sont augmentés.

2. Il existe un certain nombre d'éléments en faveur d'une localisation musculo-tendineuse de certains récepteurs à action ventilatoire. Le phénomène d'hyperventilation au cours des contractions réflexes myotatiques attire l'attention sur les récepteurs des fuseaux neuro-musculaires. L'accentuation, chez certains sujets, des réponses ventilatoires aux contractions réflexes lors de la manœuvre de fermeture des mains, constitue un argument supplémentaire en faveur de cette localisation, car on considère généralement que ce procédé a pour conséquence d'augmenter l'excitabilité fusoriale ([6]), ([7]) (tableau II, col. 5 et 6).

Tout récemment, on a montré ([8]) que l'excitation des fibres proprioceptives de nerfs musculaires purs chez le Chat (fibres de gros diamètre d'origine fusoriale ou golgienne) entraînent des réactions ventilatoires proportionnées à l'intensité de la stimulation.

Conclusion. — Les contractions réflexes dues à la percussion répétitive des tendons rotuliens ou achilléens, s'accompagnent d'une hyperventilation. Ces effets ventilatoires subsistent alors que les articulations sont bloquées. L'excitation mécanique, élective des récepteurs articulaires ne provoque aucune réaction ventilatoire.

Sans éliminer la possibilité d'une action ventilatoire réflexe des récepteurs articulaires, ces observations plaident en faveur d'une localisation

musculaire des récepteurs proprioceptifs à composante ventilatoire, qui sont stimulés par les conditions mécaniques dont les membres sont le siège au cours de l'exercice musculaire.

(1) W. G. HARRISON, J. A. CALHOUN et T. R. HARRISON, *Amer. J. Physiol.*, 100, 1943, p. 68-73.

(2) J. H. COMROE et C. F. SCHMIDT, *Amer. J. Physiol.*, 138, 1943, p. 536-547.

(3) A. B. OTIS, *J. Appl. Physiol.*, 1, 1949, p. 743-751.

(4) P. DEJOURS, A. TEILLAC, Y. LABROUSSE et J. RAYNAUD, *Rev. Franç. Ét. Clin. Biol.*, 1, 1956, p. 504-517.

(5) S. SKOGLUND, *Acta Physiol. Scand.*, 36, suppl. 124, 1956, p. 1-101.

(6) J. PAILLARD, *Réflexes et régulations d'origine proprioceptive chez l'Homme* (*Thèse*, Fac. Sc. Paris, 1955, Arnette).

(7) R. GRANIT, *Receptors and sensory Perception*, 1 vol. Yale University Press, 1955, New-Haven.

(8) P. BESSOU, P. DEJOURS et Y. LAPORTE, *C. R. Soc. Biol.*, 1959 (sous presse).

PHYSIOLOGIE. — *L'influence du pH et des catécholamines sur la consommation en oxygène du Chien.* Note de MM. **Gabriel G. Nahas** et **Jean-Claude Ligou**, transmise par M. Albert Policard.

Une apnée en milieu oxygène de 30 mn, amène, parallèlement à la chute du pH, une augmentation des catécholamines plasmatiques sans modification significative de la consommation d'oxygène ($\dot{Q}O_2$). A un pH constant une augmentation analogue des catécholamines plasmatiques produite par administration intraveineuse d'épinéphrine ou de norépinéphrine, entraîne une augmentation significative de la $\dot{Q}O_2$.

Au cours de l'apnée en milieu oxygène, maintenue dans des conditions décrites précédemment [1], la consommation en oxygène ($\dot{Q}\,O_2$) a été mesurée chez huit chiens de 0 à 10, de 10 à 20 et de 20 à 30 mn. Dans l'apnée en milieu oxygène, l'oxygénation du sang demeure normale pendant les 30 premières minutes tandis que le CO_2 s'accumule. La $\dot{Q}\,O_2$ s'abaisse de 9,74 ml/kg/mn lors des 10 premières minutes à 9,24 ml/kg/mn lors des 10 mn suivantes et à 9,04 ml/kg/mn lors des 10 dernières minutes. Cette chute bien que constamment observée ne présente pas de signification statistique. Toutefois elle prend place en présence d'une augmentation considérable du taux des catécholamines qui atteint dans le sang artériel et après 30 mn 26 mcg/l pour l'épinéphrine et 28 mcg/l pour la norépinéphrine. Au cours de ces 30 mn d'apnée le pH artériel tombe de 7,56 à 6,72, la pression partielle de CO_2 dans le sang artériel (Pa CO_2) s'élève de 21 à 235 mm Hg et le rapport HCO_3^-/H_2CO_3 s'effondre aux environs de 4.

Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus chez huit chiens auxquels on administre par voie veineuse une solution de 0,33 mole de 2-amino-2-(hydroxyméthyl-1.3-propane-diol (THAM) au taux de 1 ml/kg/mn. Dans de telles conditions [Nahas, 1959 [1]], après 30 mn la Pa CO_2 s'élève de 28 à 72 mm Hg, le pH reste constant et le rapport HCO_3^-/H_2CO_3 normal. La $\dot{Q}\,O_2$ demeure constante : 10,05 ml/kg/mn pendant les 10 premières minutes, 10,09 ml/kg/mn pendant les 10 mn suivantes, 10,03 ml/kg/mn pendant les 10 dernières minutes. Le taux des catécholamines reste le même au cours des 30 mn d'apnée (de 0 à 1 mcg/l) (*fig.* 1).

Dans une troisième série d'expériences, quatre chiens sont soumis à l'apnée en milieu oxygène durant 30 mn et reçoivent par voie veineuse de la 15e à la 30e minute une solution de 0,66 mole de THAM au taux de 1 ml/kg/mn. Le pH s'abaisse de 7,51 à 7,01 après 15 mn et reprend une valeur proche de sa valeur initiale (7,54) après 30 mn. La Pa CO_2 s'élève de 25 à 116 mm Hg après 15 mn et retombe à 60 mm Hg en fin d'expérience. Durant les 15 premières minutes de l'expérience, on note une diminution non significative de la $\dot{Q}\,O_2$ (9,94 ml/kg/mn les 5 premières minutes,

9,57 ml/kg/mn de 10 à 15 mn. Mais immédiatement après le début de la perfusion, la $\dot{Q}\ O_2$ s'élève très nettement (9,57 ml/kg/mn de 10 à 15 mn, 13,29 ml/kg/mn de 15 à 20 mn) et demeure élevée durant les 5 dernières minutes (11,81 ml/kg/mn).

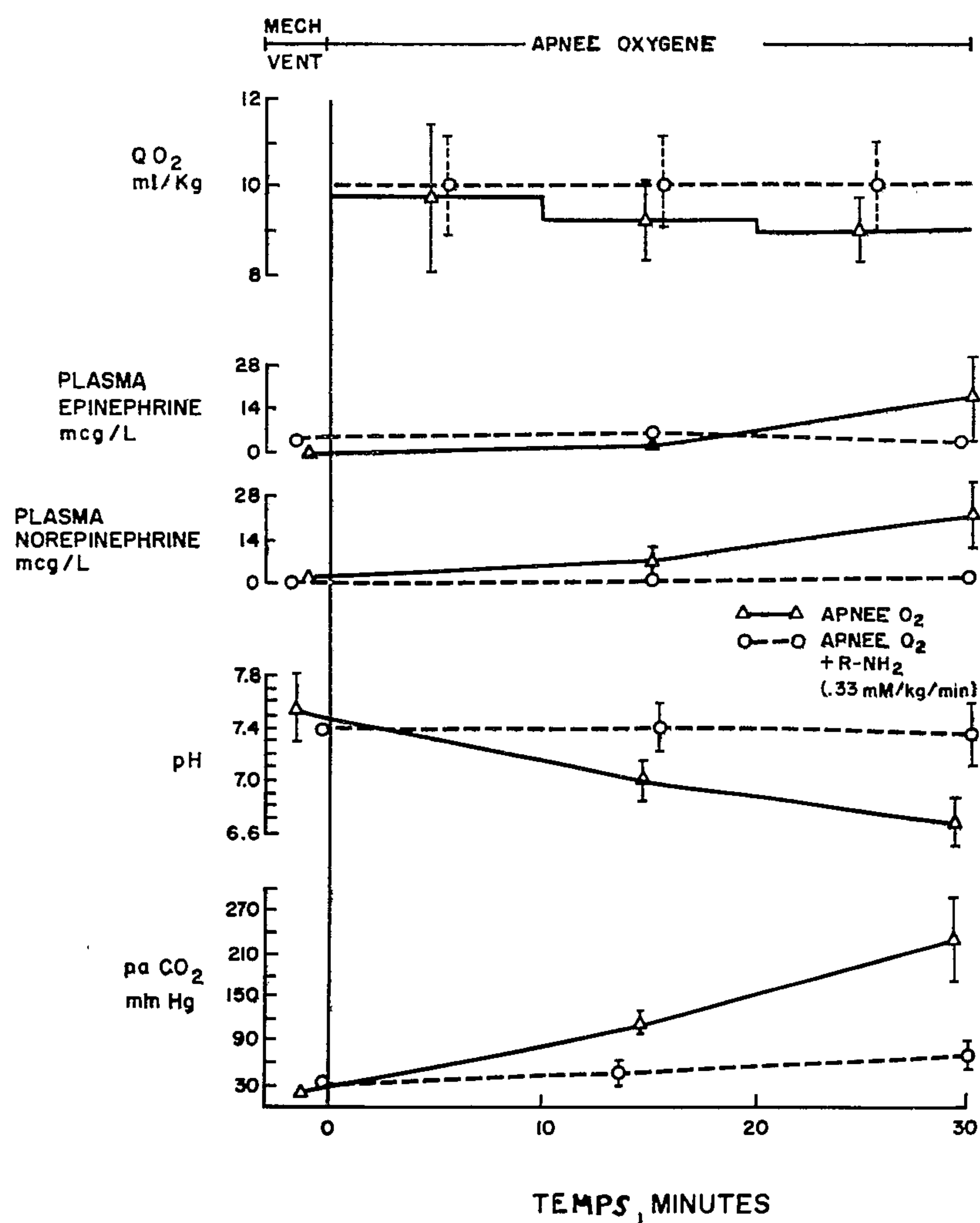


Fig. 1.

Il est d'autre part bien connu que les catécholamines entraînent une augmentation du métabolisme respiratoire [Griffith, 1951 ([2])]. Il paraissait donc intéressant d'étudier l'action de ces amines sur la $\dot{Q}\ O_2$ au cours de l'apnée en milieu oxygène lorsque le pH est maintenu constant. Cinq chiens reçoivent pendant les 30 mn d'apnée du THAM dans les conditions déjà indiquées et de la 10e à la 20e minute 1 mcg/kg/mn d'épinéphrine. La Pa CO_2 s'élève de 25 à 62 mm Hg alors que le pH ne subit pas de modification sensible. Presque immédiatement après l'administration d'épinéphrine, on enregistre une augmentation significative de la $\dot{Q}\ O_2$. Celle-ci passe de 9,83 ml/kg/mn lors des 10 premières minutes à 11,42 ml/kg/mn

lors des 10 minutes suivantes (1,59 ml/kg/mn : $p = 0,01$). Entre 20 et 30 mn, après l'arrêt de la perfusion d'épinéphrine, la $\dot{Q}\,O_2$ retombe à 10,84 ml/kg/mn. La pression artérielle moyenne s'élève au cours de la perfusion d'épinéphrine de 140 à 184 mm Hg. Le taux de l'épinéphrine est aux environs de 39 mcg/l dans le sang artériel vers la 20e minute.

Des expériences exactement superposables ont été réalisées sur six animaux en substituant à l'épinéphrine des doses identiques de norépinéphrine et d'isoprotérénol. On note dans tous les cas un retentissement tensionnel similaire et la $\dot{Q}\,O_2$ est augmentée de façon significative entre 10 et 20 mn.

Ainsi : La $\dot{Q}\,O_2$ reste constante au cours de l'hypercapnie lorsque le pH est maintenu dans des limites physiologiques.

Quant au contraire l'hypercapnie s'accompagne d'acidose, la $\dot{Q}\,O_2$ tend à s'abaisser, bien que cette diminution soit masquée par une stimulation compensatrice du système sympatho-surrénalien.

Enfin, sous l'influence, du rétablissement rapide d'un pH à la normale les catécholamines libérées au cours de l'acidose hypercapnique vont exercer pleinement leurs effets métaboliques et déterminer une nette augmentation de la $\dot{Q}O_2$.

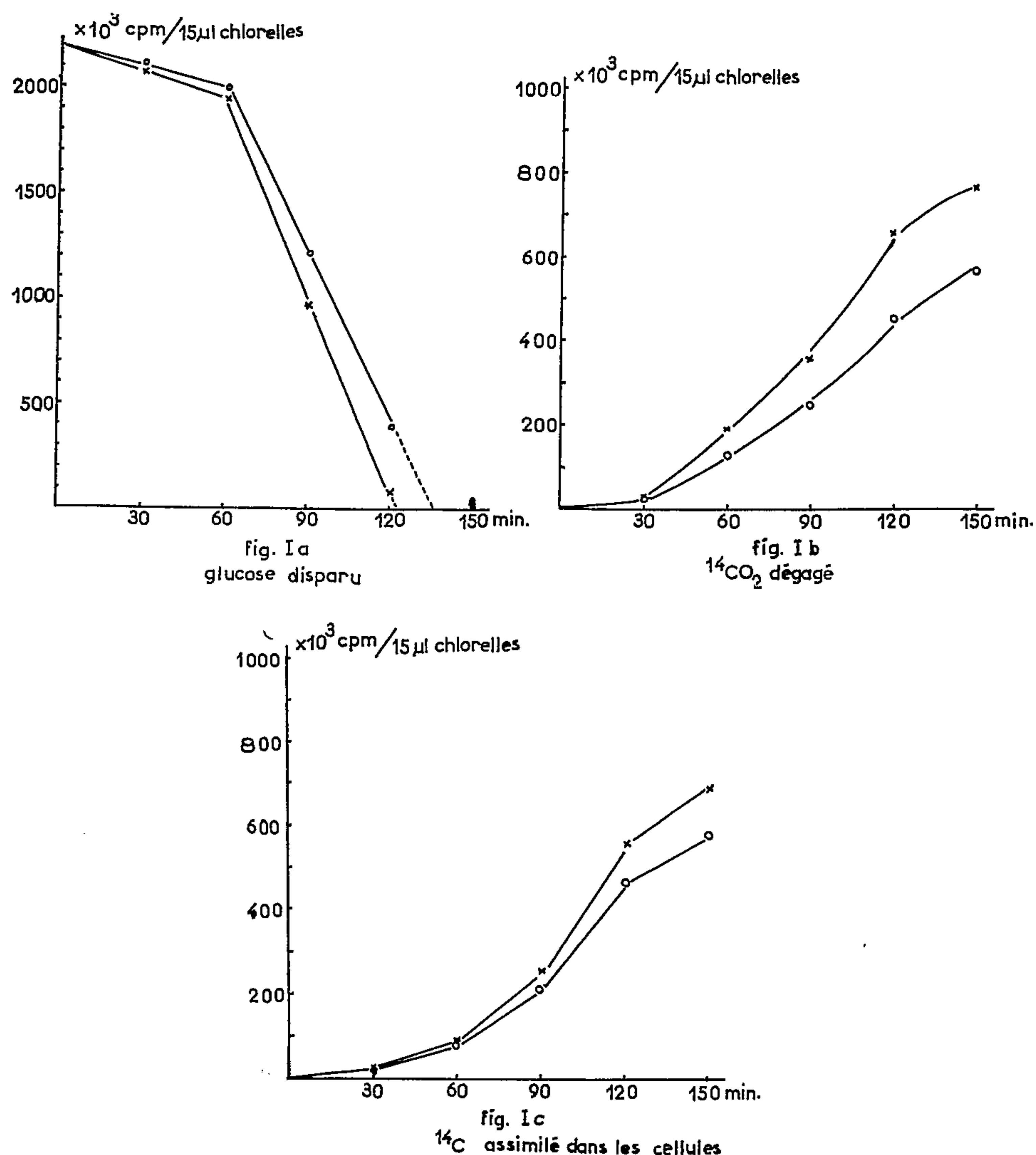
Ainsi semble confirmée l'hypothèse de Gesell, 1930 ([3]) suivant laquelle la concentration en ions H^+, plus que l'accumulation de CO_2, intervient dans l'inhibition des oxydations cellulaires.

(1) G. G. Nahas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 294.
(2) F. R. Griffith, *Physiol. Rev.*, 31, 1951, p. 151.
(3) R. H. Gesell, Cr. Krueger, Th. Gorham et Bernthal, *Amer. J. Physiol.*, 94, 1930, p. 402.

(Institut de Recherches, Walter Reed Army Medical Center, Washington, D. C.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réduction des nitrates et assimilation du glucose par* Chlorella pyrenoidosa. *Incorporation du glucose-*[14]C *en présence et en absence des nitrates.* Note (*) de M. **Minh-Nguy Thang**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Il a été montré ([1]), ([2]) que le processus de réduction et d'assimilation des nitrates s'accompagne de variations dans le métabolisme du glucose des chlorelles. En utilisant du glucose uniformément marqué par du ^{14}C, nous avons étudié d'une manière quantitative le destin du glucose en présence et en absence des nitrates à l'obscurité.



Techniques. — Les conditions de culture et d'expériences ont été décrites précédemment. Les suspensions de chlorelles sont mises dans les Erlenmeyers possédant une cupule centrale pour absorber le CO_2 dégagé.

Les réactions sont arrêtées par agitation des récipients au bain-marie à l'ébullition pendant 5 mn. Les cellules, après centrifugation et lavage, sont traitées successivement par :

a. éthanol-eau (80-20) à 80° C, puis éthanol-eau (20-80), enfin éthanol-éther-eau (1-1-1);

b. acide trichloracétique (TCA) 5 % à froid pendant 15 mn;

c. TCA 5 % à 95° C pendant 15 mn.

La radioactivité du ^{14}C est mesurée à l'aide d'un compteur « Flow » avec la technique de la couche infiniment mince.

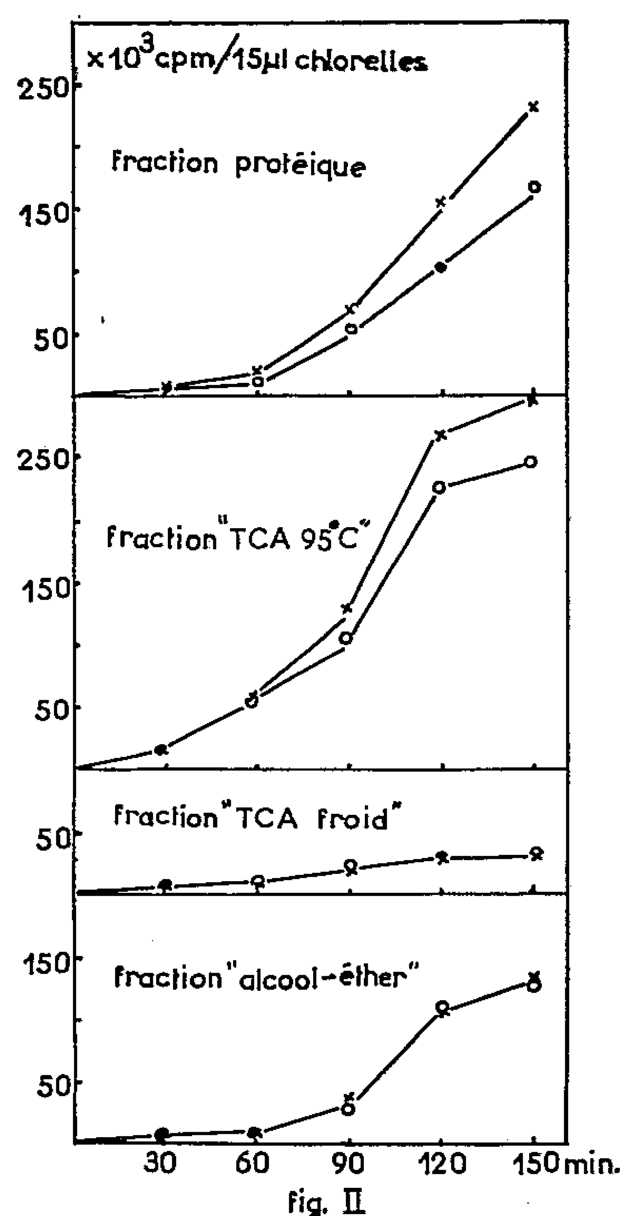


Fig. II

Résultats. — 1° Par dosage de l'isotope ^{14}C, nous confirmons que l'extraglucose (*fig*. 1 *a*) [3] est bien dû à la fois à la réduction et à l'assimilation des nitrates. En effet, l'« extraglucose » se représente sous deux formes : $^{14}CO_2$ dégagé et ^{14}C assimilé dans les cellules (*fig*. 1 *b*, 1 *c*).

2° Dans les fractions solubles dans l'alcool-éther et dans le TCA froid, la différence d'incorporation est très faible sinon nulle (*fig*. 2). En plus, quand on extrait de la fraction soluble dans l'alcool-éther les lipides et les pigments par l'éther de pétrole (É 35-75°), on constate que la plus grande partie de la radioactivité se trouve dans cet extrait.

La partie aqueuse contenant les acides aminés, les acides organiques et les sucres simples est beaucoup moins active. La répartition est la suivante :

Extrait « éther de pétrole » : 70 à 80 %;

Partie aqueuse : 30 à 20 %.

3° On constate en outre (*fig.* 2) que la plus grande partie de l'extraglucose assimilé se trouve dans la fraction soluble et le résidu insoluble du traitement à l'acide trichloracétique à 95° C. Or, cette fraction soluble contient des acides nucléiques tandis que le résidu est constitué par des protéines. Ceci indique qu'il y a eu synthèse en particulier à partir de cet extraglucose de produits azotés de poids moléculaires élevés, protéines et acides nucléiques. L'électrophorèse de la fraction soluble dans le TCA à 95° C et l'analyse chromatographique sur l'hydrolysat des protéines, avec la technique des autoradiographies, confirment l'incorporation du ^{14}C dans ces produits.

Ainsi, pendant la réduction des nitrates à l'obscurité par les chlorelles, l'assimilation des nitrates s'accompagne de l'assimilation du glucose pour former des chaînes de carbone nécessaire à la synthèse des constituants azotés des cellules. Quand les expériences sont faites dans des conditions physiologiques, les produits de réduction et d'assimilation sont utilisés au fur et à mesure pour la synthèse. En effet, non seulement il est impossible de déceler ni nitrite ni ammoniaque dans le milieu expérimental, mais les acides aminés libres sont en faible quantité dans les cellules.

(*) Séance du 1er avril 1959.

(1) M. N. THANG et B. LUBOCHINSKY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1680.

(2) M. N. THANG et B. LUBOCHINSKY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1574.

(3) Activité spécifique du glucose initial : 1 μC/1 μM. × en présence de nitrates; ∘ en absence de nitrates. (Notations communes à toutes les figures.)

(*Service de Chimie biologique,*
Institut de Biologie physicochimique, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Transformation* in vivo *de la dithiopropylthiamine en cocarboxylase.* Note (*) de MM. **Désyr Hioco, René Tixier, André Uzan et Roger Thévenot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La Dithiopropylthiamine (DTPT) est particulièrement apte à entrer dans le métabolisme cellulaire sous forme de cocarboxylase. Très bien absorbée par la muqueuse intestinale, elle détermine dans le foie des augmentations de la teneur en cocarboxylase impossibles à atteindre par voie orale, aussi bien avec la vitamine B_1 qu'avec la cocarboxylase elle-même.

De nouveaux composés apparentés à la vitamine B_1 ont été décrits par des auteurs japonais ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]). Ces substances diffèrent essentiellement de la thiamine par l'ouverture du noyau thiazole avec fixation sur

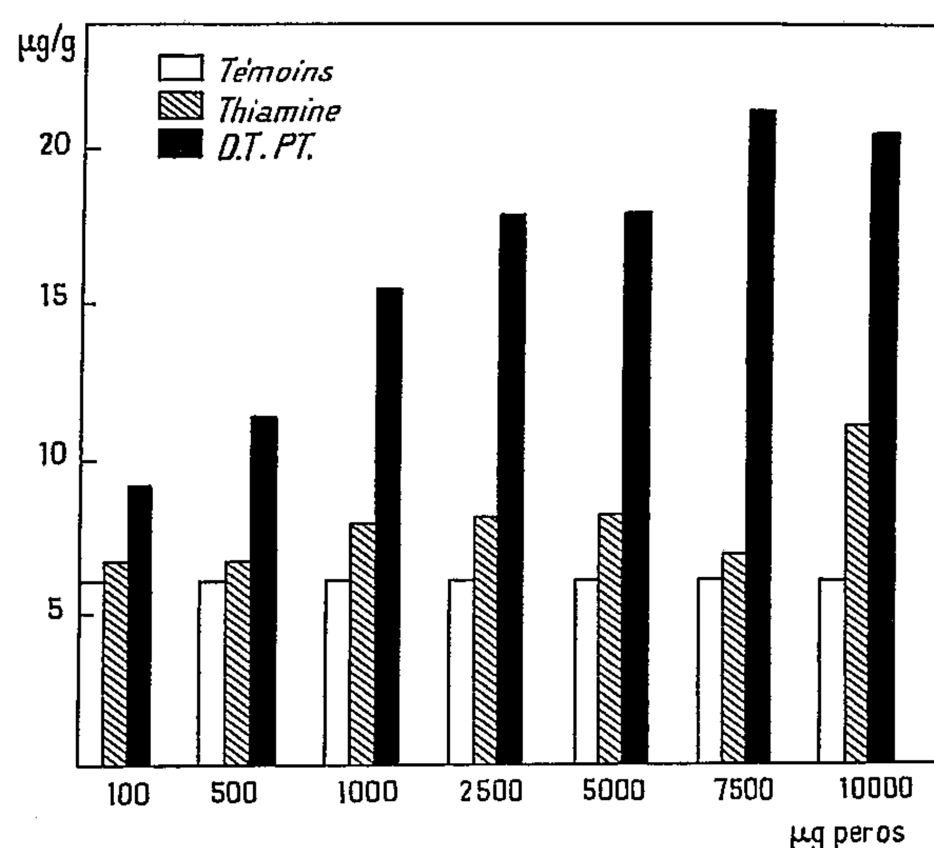


Fig. 1.

l'atome de soufre, d'un radical S-Alkyl. Ces composés liposolubles sous leur forme basique, donnent un chlorhydrate soluble dans l'eau. L'un d'eux, la dithiopropylthiamine (DTPT) doué des mêmes propriétés vitaminiques que la vitamine B_1, s'en distingue nettement par sa moindre toxicité et son absorption rapide et massive à travers la muqueuse digestive.

La présente Note a pour objet de montrer que cette facilité de pénétration de la DTPT à travers la muqueuse digestive s'accompagne d'une aptitude à entrer dans le métabolisme cellulaire sous forme de cocarboxylase. Cette forme d'intégration dans la cellule est particulièrement apparente pour le tissu hépatique capable de réaliser, rapidement, la synthèse du coenzyme ([6]).

Les animaux choisis pour l'expérimentation sont des rats Wistar de sexe mâle et de même poids. Chaque essai compte des rats témoins, et deux

lots d'animaux recevant par sondage gastrique, les uns de la vitamine B_1, les autres de la DTPT.

Pour aborder l'aspect quantitatif du problème, nous déterminons les teneurs en cocarboxylase hépatique en fonction, soit des doses administrées, soit de la période qui suit l'ingestion.

Mode opératoire. — L'animal est sacrifié par saignée; une large incision abdominale permet de prélever, sur le foie, une portion qui est rapidement pesée, broyée, déféquée et centrifugée dans des conditions réduisant au minimum l'action hydrolysante des phosphatases cellulaires.

Sur le filtrat obtenu, la cocarboxylase est dosée selon la technique

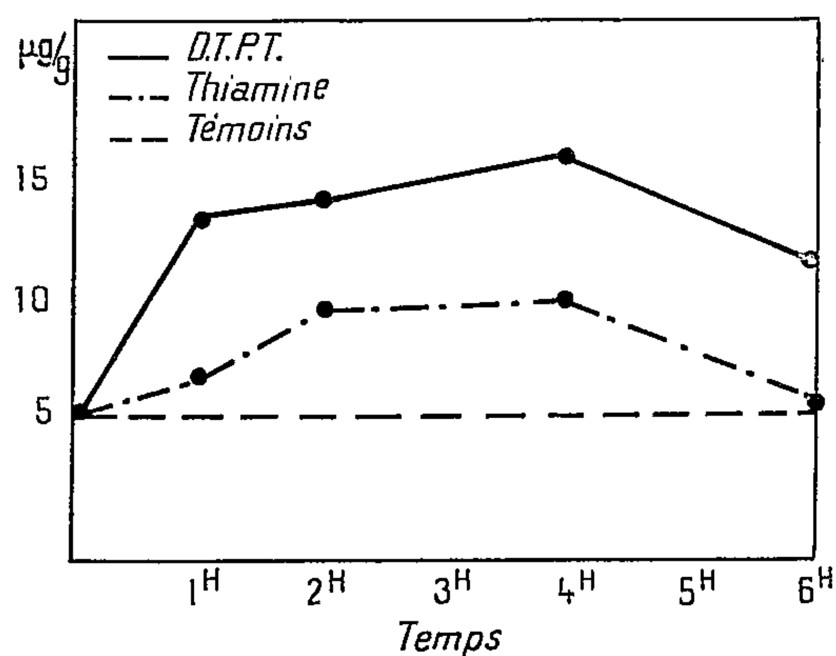


Fig. 2. — Courbe des taux de cocarboxylase (en γ par gramme de foie), obtenus après ingestion de 250 µg de dithiopropylthiamine ou de chlorhydrate de thiamine.

manométrique décrite par Ochoa et Peters [7].

Résultats. — Pour chaque dose administrée, les prélèvements d'organes et les dosages de cocarboxylase sont répétés jusqu'à ce que les résultats obtenus présentent une répartition statistiquement valable.

Dans leur ensemble, ces résultats montrent que l'administration per os de DTPT entraîne, dès la première heure, un taux de cocarboxylase hépatique 2 à 4 fois plus élevé que la normale. Ce taux se maintient encore 6 h après l'ingestion.

Le tableau suivant exprime graphiquement les taux de cocarboxylase obtenus 1 h après ingestion de DTPT et de vitamine B_1.

Ce graphique permet de constater que pour des doses variant de 100 à 5 000 µg, administrées à des rats de 150 g, le taux de cocarboxylase hépatique (normalement de 6 µg par gramme de foie), s'élève de 9,5 à 17,5. Dans ces limites, il y a une corrélation entre la dose administrée et le taux de cocarboxylase obtenu. La vitamine B_1 ne donne, dans ces conditions, que des variations faibles et irrégulières.

Pour des doses variant de 5 000 à 10 000 µg, la DTPT donne des taux maximums que la vitamine B_1 ne permet à aucun moment d'atteindre.

En administrant comme précédemment des doses de DTPT comprises entre 100 et 10 000 µg à des rats de 150 g et en sacrifiant les animaux

après 6 h, les résultats obtenus sont très comparables aux précédents. Les taux de cocarboxylase trouvés s'élèvent de 12,1 à 24 μg et sont en rapport avec la dose administrée.

Nous étudions ensuite les variations du taux de cocarboxylase hépatique de la 1re à la 6e heure qui suivent l'administration par voie orale de 250 μg de DTPT et de vitamine B_1 à des rats de 150 g. La courbe suivante traduit les variations obtenues.

Cette courbe montre que l'augmentation du taux de cocarboxylase obtenue dès la 1re heure avec la DTPT, se maintient jusqu'à la 6e heure Avec la vitamine B_1, on ne trouve qu'une variation nettement inférieure entre les 2e et 4e heures.

Les augmentations très importantes, rapides et durables que nous avons observées pourraient être dues à une affinité particulière de la DTPT pour la cellule hépatique, qui, d'après des recherches en cours, semble plus apte à transformer en cocarboxylase la DTPT que la vitamine B_1 elle-même.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) M. Fujiwara et H. Watanabe, *Proc. Jap. Acad.*, 28, 1952, p. 156.
(2) T. Matsukawa et S. Yurugi, *Proc. Jap. Acad.*, 28, 1952, p. 146.
(3) T. Matsukawa, H. Kawasaki, T. Iwatsu et S. Yurugi, 1, 1954, p. 13.
(4) M. Fujiwara, H. Watanabe et K. Matsui, *J. Biochem.*, 41, 1954, p. 29.
(5) M. Fujiwara, H. Nanjo, T. Arai et S. Ziro, *J. Biochem.*, 41, 1953, p. 273.
(6) H. G. K. Westenbrink et J. Gouldsmit, *Enzymol.*, 11, 1943, p. 44.
(7) S. Ochoa et R. A. Peters, *J. Biochem.*, 32, 1938, p. 1501.

IMMUNOLOGIE. — *Étude électrophorétique et immunochimique du bactériophage* T 2 r⁺. Note de Mmes ANNA GALIS et MARIE KAMINSKI, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les préparations du bactériophage T2r⁺, concentrées et dialysées, ont été soumises à l'électrophorèse et à l'immunoélectrophorèse. Par la première de ces méthodes on a constaté la présence de trois fractions, nettement séparées et par la seconde la présence de deux constituants précipitant avec le sérum homologue.

Différents auteurs ont démontré que l'enveloppe protéinique du bactériophage contenait au moins deux antigènes différents ([1]). Ce résultat a été obtenu en utilisant des méthodes séro-immunologiques. L'étude physicochimique, d'autre part, a pu mettre en évidence deux constituants principaux, différents par leur vitesse de sédimentation et leur mobilité électrophorétique (technique de Tiselius) ([2]).

Afin d'essayer de relier entre elles ces différentes propriétés et de les rattacher à des fractions pouvant être séparées, nous avons employé la technique de Grabar et Williams ([3]).

L'antigène étudié était constitué par des préparations brutes de bactériophage T 2 r⁺ régénéré sur la souche d'*E. coli* B dans l'eau peptonée. Les conditions de culture ont été choisies de façon à obtenir un titre très élevé de bactériophage. L'activité du filtrat a été essayée par la méthode utilisée couramment (Adams). Cette préparation brute a été employée pour hyperimmuniser plusieurs séries des lapins. Le titre des sérums ainsi obtenus était contrôlé par la réaction de neutralisation; il variait entre 1/5 000 et 1/10 000.

Les techniques d'électrophorèse et de précipitation spécifique en milieu gélifié nécessitent l'emploi d'antigènes et d'immunsérums de concentration élevée. Le filtrat du bactériophage a été concentré par pervaporation environ 10 fois (en volume) et ensuite dialysé. Le titre ainsi obtenu variait entre $1,8.10^2$ et 3.10^2 et était également environ 10 fois supérieur au titre initial.

En ce qui concerne l'immunsérum on a obtenu une concentration élevée en anticorps en précipitant les globulines au moyen du sulfate d'ammonium à 33 % de saturation. La concentration finale était de 4 à 5 fois plus grande (en volume). Le pouvoir précipitant de ces sérums a été vérifié au moyen de l'épreuve du disque (ring test) qui était positive en 1 ou 2 mn suivant le lot d'immunsérum.

L'électrophorèse a été faite à pH 8,2 (tampon véronal), pendant 3 h; la coloration des protéines a été faite par l'amidoschwarz. Les différentes préparations concentrées ont toutes formé trois taches. L'une de ces taches, la plus intensément colorée, se trouve du côté cathodique de la plaque, à la même distance du réservoir que celle qui correspond à une

préparation de levane ([4]). Le constituant formant cette tache est donc déplacé uniquement par l'électroendosmose. La deuxième tache est située à l'emplacement du réservoir d'origine; elle est moyennement colorée.

La troisième tache, faiblement colorée et très dispersée, correspond à un constituant de mobilité électrophorétique un peu supérieure à celle de la sérumalbumine. Il ne s'agit donc probablement pas d'acide nucléique libre.

Parallèlement à nos préparations de bactériophage, nous avons fait migrer, d'une part de l'eau peptonée et, d'autre part, un filtrat d'*E. coli*, concentrés et dialysés dans les mêmes conditions que la préparation de bactériophage. Ces deux témoins n'ont pas formé de taches visibles.

L'immuno-électrophorèse a été faite simultanément et nous avons observé la formation de deux arcs de précipitation spécifique, le plus important correspondant au constituant migrant du côté anodique et l'autre au niveau du réservoir d'origine. L'eau peptonée et le filtrat d'*E. coli* ne précipitent pas avec nos immunsérums.

Nos essais ont ainsi montré la présence dans la préparation du bactériophage d'au moins trois constituants protéiniques différents dont deux précipitent avec les anticorps spécifiques d'un sérum anti-bactériophage.

(1) F. Lanni, *Science*, 128, 1958, p. 839.
(2) F. W. Putnam, L. M. Kozloff et J. C. Neil, *J. Biol. Chem.*, 179, 1949, p. 303; L. M. Kozloff et F. W. Putnam, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 207.
(3) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.
(4) J. Uriel, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 384.

(*Institut Pasteur, Service du Bactériophage et Service de Chimie microbienne.*)

IMMUNOLOGIE. — *Neutralisation du virus de la maladie de Carré par le sérum contre la peste bovine.* Note de MM. **Pierre Goret, Jean Fontaine, Czeslaw Mackowiak** et **Charles Pilet** [1], présentée par M. Clément Bressou.

Le sérum contre la peste bovine neutralise parfaitement le virus de la maladie de Carré, *in ovo* et *in vivo.*

Dans des Notes antérieures [2], [3], [4] l'existence d'une immunité croisée active entre la maladie de Carré et la peste bovine a pu être démontrée. Il était intéressant de rechercher si les épreuves de séro-neutralisation et de séro-protection au moyen des immunsérums hétérologues révéleraient la même parenté immunologique entre les deux virus.

Nos recherches ont d'abord porté sur la neutralisation éventuelle du virus de la maladie de Carré par le sérum contre la peste bovine.

Deux méthodes ont été mises en œuvre : 1° l'épreuve de séro-neutralisation *in ovo*; 2° l'épreuve de séro-neutralisation *in vivo*, selon les techniques récemment précisées par l'un de nous [5].

Le sérum contre la peste bovine dont nous disposions provenait de trois laboratoires spécialisés dans sa préparation. Il a été classiquement obtenu par hyperimmunisation de bovins à l'aide de souches sauvages du virus de la peste bovine [6]. Nous rendons compte aujourd'hui de nos résultats, les détails de l'expérimentation devant faire l'objet d'une autre publication.

A. *Épreuve de séro-neutralisation* in ovo. — Les sérums contre la peste bovine neutralisent le virus de Carré adapté à l'œuf embryonné. Les titres suivants, exprimés en unités neutralisantes à 50 % renfermées dans 0,2 ml de sérum, ont été relevés :

1. Sérum Dakar	$10^{2,3}$
2. Sérums Nha Trang :	
n° 144	$10^{2,32}$
n° 25	$10^{1,79}$
n° 87	$10^{1,27}$
Mélange	$10^{1,92}$
3. Sérum Farcha	$10^{1,95}$
4. Sérum de bovin vacciné (non hyperimmunisé)	$10^{0,6}$
5. Sérum de bovin normal	$< 10^{0,6}$

La valeur moyenne d'un sérum de référence (sérum de chiens hyperimmunisés) atteignant le titre de $10^{2,6}$, on voit que les titres obtenus avec le sérum antipestique bovin correspondent selon les cas à un sérum très bon ($10^{2,3}$), bon ($10^{1,92}$) moyen ($10^{1,79}$) ou faible ($10^{1,27}$).

B. *Épreuve de séro-neutralisation* in vivo. — On sait [5] qu'il existe un parallélisme à peu près parfait entre les résultats obtenus par les techniques de séro-neutralisation *in ovo* et *in vivo*. Nous avons pu le vérifier une fois encore en constatant l'action neutralisante du sérum antipestique bovin vis-à-vis du virus de la maladie de Carré chez le Furet. Les résultats de nos essais sont les suivants :

1° le sérum « Nha Trang » à la dose de 1 ml se montre capable de neutraliser, au moins 5 000 DMI_{50} du virus de la maladie de Carré chez le Furet [7];

2° le sérum « Farcha » à la dose de 1 ml se montre capable de neutraliser au moins 20 000 DMI_{50} du virus de la maladie de Carré chez le Furet.

Ajoutons que des tentatives de traitement de la maladie spontanée du Chien par le sérum antipestique bovin, poursuivies actuellement à la clinique médicale de l'École vétérinaire d'Alfort, s'avèrent jusqu'ici extrêmement encourageantes.

Ces résultats confirment donc ceux déjà acquis en matière d'immunisation croisée active entre les virus de la maladie de Carré et de la peste bovine. Des recherches en cours nous fixeront sur la neutralisation éventuelle du virus de la peste bovine par le sérum contre la maladie de Carré.

(1) Avec la collaboration de Thiecoura Camara.

(2) P. Goret, P. Mornet, Y. Gilbert et Ch. Pilet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2564.

(3) P. Goret, P. Mornet, Y. Gilbert et Ch. Pilet, *Bull. Acad. Vét. Fr.*, 31, 1958, p. 163.

(4) P. Goret, P. Mornet, Y. Gilbert et Ch. Pilet, *Bull. Off. Int. Épiz.*, 49, 1958, p. 501.

(5) J. Fontaine, *Bull. Ac. Vét. Fr.*, 32, 1959, p. 81 et 88.

(6) Les Docteurs Vétérinaires P. Mornet (Laboratoire fédéral de l'Élevage à Dakar), A. Provost (Laboratoire de Farcha-Tchad), M. Huard (Institut Pasteur de Nha-Trang-Viet Nam) ont mis à notre disposition le sérum antipestique utilisé dans nos essais.

(7) Des doses supérieures de virus n'ont pas été utilisées jusqu'ici pour le titrage du sérum « Nha Trang ». Il est certain que ce sérum est beaucoup plus actif.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PALÉOBOTANIQUE. — *Les gisements à plantes du Viséen dans les Vosges méridionales.* Note de MM. **Paul Corsin** et **Michel Ruhland.**

La découverte de nombreux gisements à plantes, dans les formations des Vosges méridionales autrefois considérées d'après le faciès comme d'âge tournaisien, a permis de dater ces terrains et de les rapporter au Viséen inférieur.

Longtemps considérés comme étant d'âge tournaisien par Albert Michel-Lévy, opinion qui fut reprise par J. Jung (1), avant qu'on y découvre des fossiles, les schistes noirs et les grauwackes gréseuses, qui, dans le massif primaire des Vosges méridionales affleurent en haute vallée de la Thur et de ses environs, furent attribués au Viséen, peut-être inférieur, grâce à la découverte de florules par C. Gagny et M. Mattauer (2), (3), (4). Cette dernière datation fut confirmée très récemment par la reconnaissance d'un gisement de fossiles marins (5).

1. L'un de nous (M. R.), au cours de levers cartographiques de la feuille de Thann au 1/50 000e, a repéré, en plusieurs localités, de nouveaux gîtes à plantes fossiles. Il a récolté des empreintes :

— dans la vallée de la Thur :

1° Au bord du chemin qui longe la rive gauche de la Thur entre Thann et Bitschwiller une ancienne carrière laisse apparaître sur ses parois des frises de troncs de Lépidophytes atteignant 2 m de longueur. Cette carrière est décrite et figurée dans le guide géologique d'Alsace de 1900 (6). La roche est constituée d'une alternance de schistes et de grauwackes avec des bancs de tufs et de brèches volcaniques appartenant à la série de Thann. Dans la carrière voisine, derrière la fonderie (*voir* carte : gîte fossilifère 1) ($x = 955,31$; $y = 325,04$) on a trouvé une grande cicatrice « ulodendroïde »,

de 7 cm dans le sens longitudinal sur 5 cm transversalement, provenant probablement d'un *Ulodendron* cf. *minus* Lindl. et Hutt. (Lépidophyte), autant qu'on puisse le dire grâce à ses coussinets foliaires rhomboïdaux mais assez mal conservés. Il s'agit du négatif (empreinte en forme de cône) d'une cicatrice qui, sous son aspect normal, a une forme d'entonnoir. Ces cicatrices étaient les points d'attache de rameaux caducs qui permettaient à ces Lépidophytes arborescentes de croître en hauteur avant que leur tronc ne se divise par dichotomie. Elles sont connues chez les genres *Ulodendron*, *Lepidodendron* et *Bothrodendron*;

2° A l'Ouest de Willer, au lieu-dit « Willerrang », dans le talus du chemin forestier, vers l'altitude de 790 m ($x = 952{,}01$; $y = 324{,}87$) des traces végétales ont été récoltées dans des couches de schistes et de grauwackes à grains fins. Certains bancs de roches contiennent des végétaux hachés où il est impossible de reconnaître aucune espèce, tandis que d'autres couches, aux sédiments plus fins, renferment deux Ptéridospermophytes : *Diplopteridium* (*Sphenopteris-Telangium*) *affine* Lindley et Hutton, *Adiantites* cf. *antiquus* Ettingshausen. *Diplopt. affine* est représenté par des rachis, des pennes d'avant-dernier et de dernier ordre munies de leurs pinnules très fortement lobées, divisées en segments linéaires à extrémités arrondies et disposés en éventail, et peut-être par des microsporanges qui furent trouvés isolés dans les couches de végétaux hachés. Quant à *Adiantites*, on n'en connaît, dans ce gisement, que deux pinnules, aussi ne peut-on en donner une détermination spécifique que sous réserve;

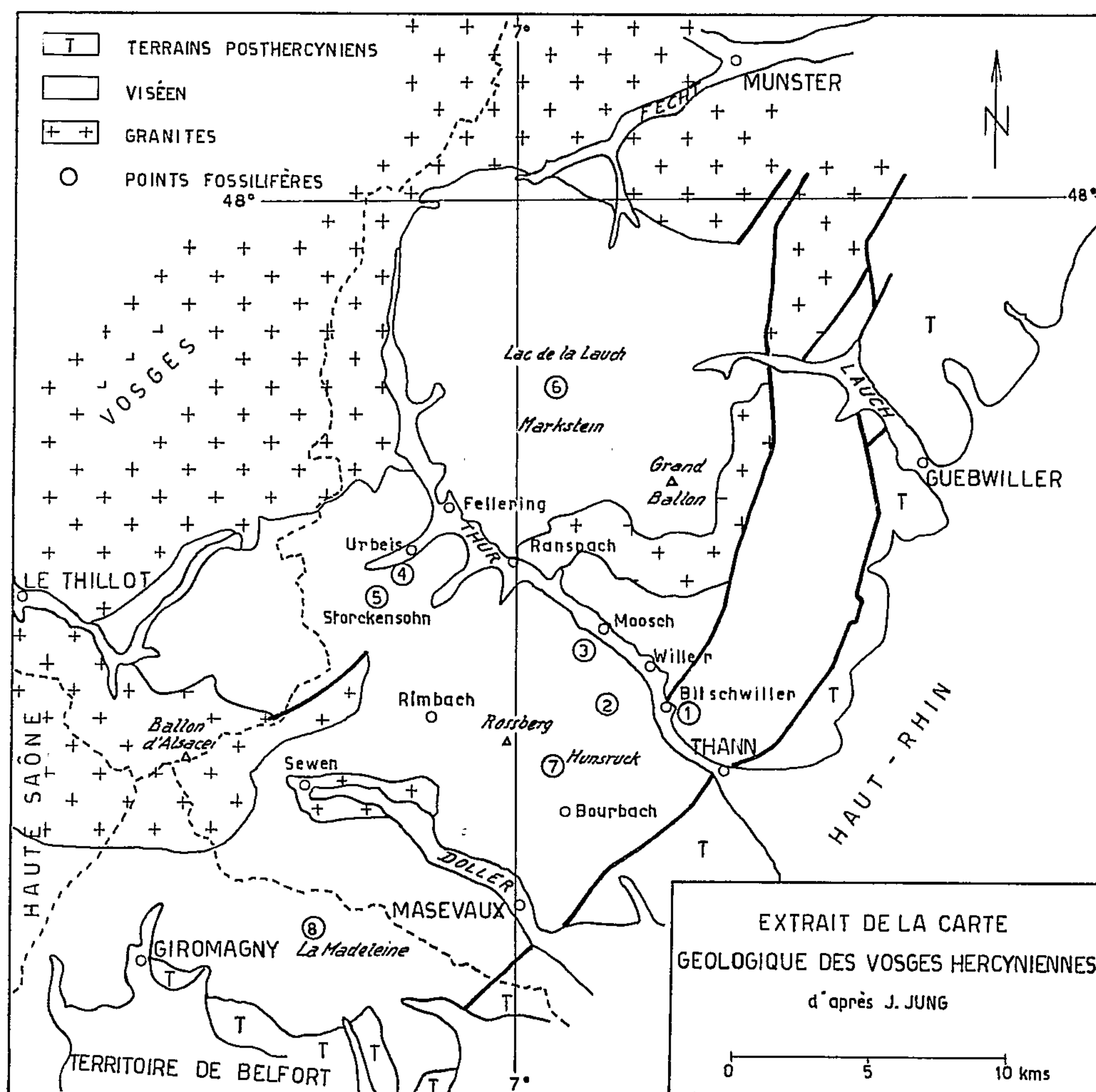
3° Au chemin du col du Hunsruck ($x = 952{,}08$; $y = 322{,}84$), non loin du gisement de fossiles marins décrits par A. Tornquist [7] dans un sédiment assez grossier, il a été recueilli des empreintes de crosses tout à fait semblables à celles qu'on connaît en Écosse [8] et qui appartiennent au *Diplopt. affine*, ainsi que des fragments d'*Asterocalamites* (tiges et feuilles) et une petite graine (ovule) de Ptéridospermophyte;

4° Sur la colline du Brand ($x = 952{,}28$; $y = 328{,}02$) qui domine la localité de Moosch, quelques plantes ont été recueillies dans des niveaux schisteux alternant avec des bancs de grauwackes à petites ovoïdes. Ces terrains appartiennent vraisemblablement à la série du Markstein. Ce gisement est très pauvre et n'a livré que des débris de rachis et de limbe hachés répartis dans toute la masse de la roche, des gros rachis dont un montrant une dichotomie caractéristique du genre *Diplotmema*, ainsi qu'un rameau d'*Asterocalamites* (Arthrophyte) portant des sporophylles mal conservés;

5° Aux environs de Storckensohn affleurent des schistes fins noirs et des bancs de tufs volcaniques de la série d'Oderen. Certains niveaux schisteux sont fossilifères près d'Urbeis [2]. A Storckensohn dans le parc du « Château » ($x = 945{,}28$; $y = 330{,}16$) il a été récolté, dans des schistes, de nombreux restes d'axes, probablement des rachis, très fragmentaires

et, par suite, indéterminables, et au milieu de ces débris parfois des tiges, cannelées longitudinalement et montrant des nœuds, qu'on peut rapporter au genre *Asterocalamites*, ainsi qu'une feuille plusieurs fois divisée par dichotomie et en tous points comparable à *Asterocalamites scrobiculatus* Schlotheim. Certains lits sont remplis de végétaux en très menus fragments;

6° Au-dessus de Storckensohn, près de la « Tête de Storckensohn »



($x = 945{,}06$; $y = 330{,}16$) un deuxième gisement se situe dans des schistes noirs de la zone des plis à axes redressés ([9]). Ce gîte fossilifère a livré la même florule que le précédent, dont il est d'ailleurs voisin, c'est-à-dire *Asterocalamites scrobiculatus* représenté par des tiges montrant plusieurs entre-nœuds successifs, des feuilles ou des parties de feuilles avec les dichotomies caractéristiques et, en plus, une foliole isolée d'*Adiantites* sp.;

— dans la vallée de la Lauch :

7° Dans le talus de la route bordant le lac de la Lauch ($x = 951,27$; $y = 336,87$), de nombreux débris végétaux se trouvent dans des schistes très durs et assez métamorphiques. Ce gisement est situé le plus au Nord dans la série du Markstein. Là, on rencontre parfois des fragments de tiges d'*Asterocalamites* ainsi que des débris d'une Ptéridospermophyte, qu'on peut rapporter à cf. *Rhacopteris inæquilatera* Gœppert, parmi des restes de végétaux finement déchiquetés;

— dans le vallon de la Madeleine (à l'Est de Giromagny) :

8° Près du lieu-dit « Plain de Baleroy » ($x = 941,93$; $y = 315,91$) vers l'altitude 740 m, dans des schistes et des grès, des empreintes de *Sphenopteridium crassum* Lindley et Hutton (Ptéridospermophyte) ainsi que des tiges et des feuilles d'*Asterocalamites* cf. *scrobiculatus* furent identifiées parmi une grande quantité de grosses tiges et de rachis, parfois charbonneux, mais qu'on ne peut pas déterminer spécifiquement.

2. Rappelons qu'à Urbeis C. Gagny ([2]) a recueilli *Asterocal. scrobiculatus*, une feuille, soit d'un *Lepidodendron*, soit d'un *Lepidodendropsis* et une plante voisine des *Sphenopteridium* du groupe du *Sph. dissectum* ou des *Rhacopteris* du groupe du *Rh. inæquilatera*; que M. Mattauer ([2]), ([3]) a récolté *Asterocalamites scrobiculatus*, *Sphenopteridium dissectum* Gœppert, *Rhacopteris* cf. *inæquilatera* dans les environs de Fellering, *Asterocal. scrobiculatus* au Nord de Ranspach ainsi que dans la série du Markstein; et qu'enfin, Théobald ([10]) a trouvé *Sphenopteridium dissectum* à Moosch.

3. On connaît donc, dans les terrains primaires des Vosges méridionales, une florule fossile qui comprend des Ptéridospermophytes : *Diplopteridium affine* L. et H., *Adiantites* cf. *antiquus* Ett., *Rhacopteris* cf. *inæquilatera* Gœp., *Sphenopteridium dissectum* Gœp., *Sphenopteridium crassum* L. et H.; des Lépidophytes arborescentes : *Ulodendron* cf. *minus* L. et H., *Lepidodendron* ou *Lepidodendropsis*; des Arthrophytes : *Asterocalamites scrobiculatus* Schl.

Parmi ces plantes : *Asterocalamites scrobiculatus*, rare dans le Tournaisien, abonde dans le Viséen et s'élève dans le Namurien; *Ulodendron minus* est connu dans le Viséen et le Namurien; quant aux Ptéridospermophytes, elles sont mieux représentées en Écosse qu'en France et, par suite, on y connaît la répartition verticale avec plus d'exactitude; c'est ainsi que : *Rh. inæquilatera* y est trouvé depuis l'équivalent du sommet du Tournaisien jusque dans le Viséen supérieur avec une période d'apogée dans le Viséen inférieur, *Sphenopteridium dissectum* s'y étage dans toute l'épaisseur du Viséen, tandis que *Diplopt. affine*, *Sphenopt. crassum* et *Adiantites antiquus* se trouvent là, fréquemment et presque uniquement, dans le Viséen inférieur ([11]).

Conclusions. — Tous les gisements à plantes de cette partie des Vosges méridionales peuvent donc être considérés comme appartenant au Viséen inférieur puisque les empreintes qu'on y trouve sont uniquement de cette

assise ou bien y ont leur zone d'apogée. Cette conclusion rejoint l'opinion formulée par M. Mattauer (5) que l'hypothèse de la présence du Tournaisien dans cette région doit être définitivement abandonnée.

(1) *Mém. Serv. Carte géol. d'Alsace-Lorraine*, n° 2, 1928.
(2) P. Corsin, C. Gagny et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1908.
(3) P. Corsin et M. Mattauer, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 5, 1957, p. 92-93.
(4) M. Mattauer et N. Théobald, *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 10, f. 2, 1957, p. 133-142.
(5) M. Mattauer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 433.
(6) E. W. Benecke, H. Bücking, E. Schumacher et L. Van Werveke, *Geologischer Führer durch das Elsass* (*Geb. Borntræger*, Berlin, 1900).
(7) A. Tornquist, *Abhandl. Geol. Specialkarte v. Elsass-Loth.*, 5, 1897.
(8) R. Kidston, *Mem. Geol. Surv. Great Britain*, Pal., 2, part 5, 1924, p. 446, pl. CI.
(9) M. Ruhland, *Bull. Serv. Carte géol. d'Alsace et de Lorraine*, 11, f. 2, 1958, p. 45-50.
(10) Livr. guide Exc. *Deutsch. Min. Gesell.*, 1954.
(11) R. Kidston, *Mem. Geol. Surv. Great Britain*, Pal., 2, 1923-1925, p. 160, 168, 187, 208 et 446.

(*Laboratoire de Paléobotanique, Faculté des Sciences, Lille et Laboratoire de Géologie et de Paléontologie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

M. **Maurice Fréchet** s'exprime en ces termes :

Mes chers confrères,

Il y a quelques années a été fondée l'Académie internationale de Philosophie des Sciences.

Ces quelques années ont été surtout consacrées à des négociations délicates pour assurer l'autonomie scientifique et financière de l'Académie.

Ce but ayant été maintenant atteint, l'Académie a voulu d'abord se réorganiser sur des bases stables. Elle a déjà renouvelé son Conseil Académique et m'a fait le très grand honneur de me nommer pour trois ans son Président. Au point de vue scientifique elle a pu aussi réunir un Symposium auquel j'ai assisté à Rome du 1er au 8 avril dernier et où quinze rapports ont été présentés et discutés. On y a traité par exemple de la finalité en biologie, de divers aspects philosophiques de la physique, des limitations du formalisme mathématique et de divers sujets.

Je terminerai en annonçant que l'Académie internationale de Philosophie des Sciences se propose, pour l'avenir, d'étudier chaque année un sujet restreint dans un petit colloque de spécialistes, et tous les trois ans un sujet plus vaste devant son Assemblée générale et quelques invités.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Pierre Dangeard** : le fascicule I-VI, série XLII du *Botaniste* contenant plusieurs Notes dont il est l'auteur;

— par M. **Paul Brien** : une série de tirages à part de ses travaux de Zoologie et de ceux de divers collaborateurs;

— par M. **Hermann Staudinger** : une collection de ses travaux de Chimie parmi lesquels les Ouvrages suivants : *Makromolekulare Chemie und Biologie; Chimie des colloïdes organiques; Tabellen für allgemeine und anorganische Chemie* (en collaboration avec M. G. Rienäcker) et sa Lecture faite à l'occasion de la réception du Prix Nobel en 1953 : *Die Makromolekulare Chemie.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— *Gœthe et l'esprit français. Actes du Colloque international de Strasbourg.* 23-27 avril 1957.

— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures. Président : M. Alfred S. Balachowsky. *Entomophaga,* Tome II, nos 1 à 4; Tome III, nos 1 à 4; Tome IV, no 1.

DÉSIGNATIONS.

MM. Edmond Sergent et René Fabre sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies du Cinquantenaire de l'Université d'Alger, qui auront lieu du 2 au 4 décembre 1959.

M. Gaston Ramon est adjoint à la délégation de l'Académie au XVIe Congrès international Vétérinaire qui aura lieu à Madrid, du 21 au 27 mai 1959.

CORRESPONDANCE.

MM. Raymond Cornubert, Pierre Dangeard, Jean Dufay et Henri Milloux prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Membres non résidants, par la mort de M. *Pierre Lejay*.

L'Académie est informée :

— des Cérémonies qui auront lieu à New-York, les 2 et 3 novembre 1959, à l'occasion du 100e anniversaire de la fondation de la Cooper Union for the advancement of science and art;

— de la 12e Annual Conference on electrical techniques in Medicine and Biology, qui se tiendra à Philadelphie, du 10 au 12 novembre 1959.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Paul Lévy. Une série de tirages à part de travaux qui constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus*.

2° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. LXXIX. *Premier colloque international de Photographie corpusculaire*. Strasbourg, 1er au 6 juillet 1957.

3° Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Volume I. *Europe*. Fascicule 3 *a* : *Angleterre*, *Pays de Galles*, *Ecosse*, sous la direction de W. F. Whittard et S. Simpson; Fascicule 3 *a* III : *Cambrien*, par C. J. Stubblefield; Fascicule 10 *a* : *Espagne*, sous la direction de Noël Llopis Lladó, avec la collaboration de E. Aguirre, Antonio Almela, M. Crusafont, José Maria Fontboté Musolas, Francisco Hernández-Pacheco, Manuel Julivert, J. A. Martinez, Valentin Masachs-Alavedra, Bermudo Melendez,

CARMINA VIRGILI; Fascicule 10 *b* : *Portugal*, par FERNANDO MOITINHO DE ALMEIDA, R. MOUTERDE, Mlle CH. PERROT, CARLOS TEIXEIRA, DECIO THADEU, GEORGES ZBYSZEWSKI. — Volume V : *Amérique Latine*, sous la direction de R. HOFFSTETTER. Fascicule 9. Fascicule 9 *b* : *Paraguay*, avec une carte, par ROBERT HOFFSTETTER et FEDERICO AHLFELD; Fascicule 9 *c* : *Falkland Islands. Iles Malouines ou Falkland, Islas Malvinas* with a map, by RAYMOND J. ADIE. — Volume VI : *Océanie*, sous la direction de JACQUES AVIAS. Fascicule 4 : *New-Zealand*, par C. A. FLEMING; — Fascicule 5 : *Australie*, sous la direction de N. H. FISHER et L. C. NOAKES. Fascicule 5 *b* : *New South Wales*, par H. B. VALLANCE, avec G. H. PACKHAM et les Membres du Service géologique de New South Wales.

4° *A contribution to the Physical Anthropology and Population Genetics of Sweden. Variations of the ABO, Rh, MN and P Blood Groups*, by LARS BECKMAN (Thèse, Uppsala).

5° *Laporan Kongres ilmu pengetahuan nasional pertama* 1958. Djilid Pertama. (*Travaux du Premier Congrès national des sciences connues.* Fascicule 1) (Malang, Indonésie, 3-9 août 1958).

6° *Verslag van de plechtige viering van het Honderdvijftigjarig bestaan der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen met de teksten der bij die gelegenheid gehouden redevoeringen en voordrachten.* 6-9 mei 1958.

7° SIMION STOILOW. *Teoria functiilor de o variabila complexá.* Vol. II. in colaborare cu CABIRIA ANDREIAN CAZACU.

8° Academia Republicii populare Romine. Monografii de fizica. III. *Structura nucleului atomic şi tranzitiile radioactive*, de ALEXANDRU SANIELEVICI şi DRAGOS BOGDAN.

9° id. id. IV. *Fizica protectiei contra radiatiilor*, de MIRCEA C. ONCESCU.

10° id. Biblioteca de zootehnie şi medicina vetèrinara. III. I. GHEORGHIU, S. MIHAITA, V. TOMESCU, I. MARINESCU, P. ONCIOIU şi M. POPA. *Pesta porcina. Studiu monografic.*

11° id. Biblioteca matematica. II. TIBERIU MIHAILESCU. *Geometrie diferentiala proiectiva.*

12° id. Biblioteca de biologie vegetala. I. E. I. NYARADY. *Flora şi vegetatia muntilor retezat.*

13° id. Biblioteca medicale. XI. *Artroplastia*, de AL. RADULESCU şi N. ROBANESCU.

14° id. Biblioteca de antropologie. I. *Cercetari antropologice in tara hategului. Clopotiva. Monografie*, sub ingrijirea ST.-M. MILCU şi HORIA DUMITRESCU.

14° *Hommages* (à Abdo Féghali). *Année jubilaire* 1957-1958. Préfacé par ABDO FÉGHALI.

15° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Komitet po geodezii i geofizike. *Informatsionnyï Bioulleten'.* N° 1.

ALGÈBRE. — *Sur la localisation dans le plan complexe des racines des équations abéliennes.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit l'équation abélienne simple, de degré n,

$$x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n = 0. \tag{1}$$

Elle est telle que l'une de ses racines, soit x_1, s'exprime rationnellement en fonction d'une autre x_2

$$x_1 = \theta(x_2).$$

L'équation (1) demeure invariante pour la transformation

$$x = \theta(y),$$

et aussi pour les suivantes, nécessairement en nombre fini,

$$x = \theta[\theta(y)] = \theta^2 y, \qquad x = \theta\{\theta[\theta(y)]\} = \theta^3 y, \qquad \ldots.$$

Nous allons voir que cette propriété conduit à un procédé simple qui permet d'améliorer la localisation dans le plan complexe, des racines d'une équation abélienne, telle qu'elle résulte des méthodes ordinaires de localisation, celle de Gerchgorin par exemple.

Cette dernière méthode montre que les racines de l'équation (1) se situent dans le domaine D réunion des deux circonférences d'équations

$$\mathrm{D}\begin{cases} |x| \leqq 1, \\ |x + a_1| \leqq \sum_{k=2}^{n} |a_k| = \sigma. \end{cases}$$

Mais, puisque (1) est invariante pour la substitution

$$x = \theta(y),$$

en désignant par $\theta^{-1}(x)$ la fonction inverse de $\theta(y)$, il apparaît que les racines de cette équation se situent également dans la région, D_1, du plan, réunion des domaines définis par les inégalités

$$\mathrm{D}_1\begin{cases} |\theta^{-1}(x)| \leqq 1, \\ |\theta^{-1}(x) + a_1| \leqq \sigma. \end{cases}$$

En désignant par $\theta^{-2}(x)$, $\theta^{-3}(x)$, ..., les fonctions inverses de $\theta^2(y)$, $\theta^3(y)$, ..., on voit que les racines de l'équation (1) se situent également dans les domaines D_2, D_3, ..., définis par les inégalités

$$\mathrm{D}_2\begin{cases} |\theta^{-2}(x)| \leqq 1, \\ |\theta^{-2}(x) + a_1| \leqq \sigma, \end{cases} \qquad \mathrm{D}_3\begin{cases} |\theta^{-3}(x)| \leqq 1, \\ |\theta^{-3}(x) + a_1| \leqq \sigma, \end{cases} \qquad \ldots.$$

L'intersection des domaines D, D_1, D_2, ... (en nombre fini) définit le domaine du plan complexe où se situent les racines de l'équation (1). On parvient ainsi, dans bien des cas, et de façon facile, à améliorer la localisation.

Il est à noter que la méthode vaut également pour les équations abéliennes générales.

Exemple. — Soit l'équation

$$x^3 + x^2 - 2x - 1 = 0.$$

Pour cette dernière, on a

$$\theta(y) = -\frac{1}{y+1}, \qquad \theta^{-1}(x) = -\frac{x+1}{x},$$
$$\theta^2(y) = -\frac{y+1}{y}, \qquad \theta^{-2}(x) = -\frac{1}{x+1},$$
$$\theta^3(y) = \theta(y).$$

Nous avons donc les trois domaines

$$D\begin{cases} |x| \leqq 1 \\ |x+1| \leqq 3, \end{cases} \qquad D_1\begin{cases} |x+1| - |x| \leqq 0, \\ \frac{1}{3} \leqq |x|, \end{cases}$$
$$D_2\begin{cases} 1 \leqq |x+1|, \\ |x| - 3|x+1| \leqq 0. \end{cases}$$

La considération de ces régions, montre que leur intersection est la région du plan *intérieure* au cercle d'équation

$$|x+1| \leqq 3,$$

et *extérieure* aux deux circonférences

$$\frac{1}{3} \leqq |x|, \qquad |x| - 3|x+1| \leqq 0.$$

On note une amélioration sur la méthode classique qui indique simplement que les racines de l'équation envisagée se situent dans la circonférence d'équation

$$|x+1| \leqq 3.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'impossibilité de la synthèse spectrale sur la droite.* Note de M. **Paul Malliavin**, présentée par M. Henri Villat.

Le contre-exemple construit montre que le problème de Beurling [1], Gelfand [2], Wiener [3] de synthèse spectrale dans l'algèbre des fonctions d'une variable, ayant une série de Fourier absolument convergente, admet une réponse négative.

Cette Note continue celle parue il y a quinze jours [4]. Les paragraphes sont numérotés à la suite et les notations conservées. On se propose de construire un contre-exemple au problème de synthèse spectrale sur le groupe des entiers Z. En 1947, M. Laurent Schwartz a donné [5] un contre-exemple pour R_3 et, par suite, pour R_n avec $n \geqq 3$. Un contre-exemple sur Z fournit un contre-exemple sur R et, par suite, sur R_n quel que soit $n \geqq 1$.

6. Proposition. — *On peut construire une fonction*

$$a(t)=\sum_{1}^{\infty}\beta_n \sin\lambda_n t, \qquad \sum|\beta_n|<\infty$$

et une suite δ_n, $\delta_n = O(1)$, *le spectre de* $\{\delta_n\}$ *étant contenu dans* $a^{-1}(0)$, *telles que*

$$\sum\beta_n^*\delta_n\neq 0 \qquad (\beta_n^*=\beta_n \text{ si } n>0,\ \beta_n^*=-\beta_{-n} \text{ si } n<0).$$

Nous allons démontrer pour $\mathcal{L}_1$ (Z) l'analogue du lemme 3. On ne pourra plus maintenant choisir un système de variables aléatoires indépendantes $\langle g,\ g'_k \rangle$; le procédé consistera à utiliser une suite d'exponentielles très lacunaire $e^{i\lambda_k t}$ qui se comporteront comme des variables « presque indépendantes ». Posons

$$(6.1) \qquad b(t)=\sum_{1}^{+\infty}\alpha_k \sin\lambda_k t, \qquad \sum|\alpha_k|<\infty, \qquad \alpha_k \text{ réels}, \qquad |\alpha_k|<1.$$

Notons par $d\mu_n(\xi)$ la mesure définie par

$$\int_0^{2\pi}\varphi(b(t))\,e^{-int}\,dt=\int\varphi(\xi)\,d\mu_n(\xi)$$

et par $p_n(u)$ la transformée de Fourier de $d\mu_n$:

$$p_n(u)=\int_0^{2\pi}\exp(iub(t)-int)\,dt.$$

On va démontrer que les $p_n(u)$ satisfont à la même évaluation que celle utilisée dans 3. On a

7. Lemme. — *Étant donné* ω, $0<\omega<1$, *on peut faire un choix conve-*

nable des α_k et des λ_k de telle sorte que

$$\log |p_n(u)| < -|u|^{\omega} + O(1)$$

uniformément en n.

Preuve. — Supposons une fois pour toutes, pour les commodités de notation, $u \geqq 0$. Soit $\gamma(u)$ une fonction croissante, continue à gauche, à valeur entière, $\gamma(u) \to +\infty$, mais pouvant croître arbitrairement lentement. Soit q un entier fixé, posons

$$R_q = \sup \{ u ; \gamma(u) \leqq q \}$$

et soit $\eta_{q,k}$ une suite décroissante telle que

$$\prod_{k=1}^{\infty} (1 + 2\eta_{q,k}) < 1 + e^{-R_q^{\omega}}. \tag{7.1}$$

Soit

$$P_{q,k}(\rho, \psi) = \sum_{|n| \leqq d} J_n(\rho)\, e^{in\psi},$$

où $d = d_q(k)$ est tel que

$$\sum_{d < |n|} \sup_{|\rho| < R_q} |J_n(\rho)| < \eta_{q,k}. \tag{7.2}$$

De plus, q étant fixé $d_q(k)$ sera pris comme une fonction croissante de k. Un tel choix est possible car,

$$|J_n(x)| < \left| \frac{xe}{n} \right|^n \tag{7.3}$$

quels que soient x et n. (Cette inégalité résulte du fait que $|J_n(z)| < e^{|z|}$ et de l'inégalité de Schwarz appliquée à $|z| = \rho$, où ρ est choisi convenablement.)

Les polynomes $P_{q,k}$ étant déterminés on construit la suite λ_k en appliquant le procédé diagonal de Cantor. λ_k^0 sera la suite de tous les entiers > 0.

Supposons λ_k^{q-1} construite, la suite λ_k^q sera une suite extraite de λ_k^{q-1} de telle sorte que

$$\sum_{q \leqq k < k_0} \lambda_k^q d_q(k) < \lambda_{k_0}^q \qquad \text{pour tous les } k_0 > q.$$

Si l'on pose $\lambda_k = \lambda_k^k$, alors dans le produit

$$\prod_{k \geqq q} P_{q,k}(\alpha_k u, \lambda_k t)$$

chaque exponentielle sera obtenue d'une manière unique, c'est-à-dire que ce produit sera une série trigonométrique dont les coefficients seront de la forme

$$\prod_{k \geqq q} J_{\theta(k)}(\alpha_k u),$$

θ étant une fonction à valeur entière, nulle sauf pour un nombre fini de valeur de k.

Posons

$$d_u(t) = \exp\left[iu \sum_{k \geq \gamma(u)} \alpha_k \sin \lambda_k t\right]$$

et notons par $\| d_u \|_\infty$ le maximum du module des coefficients de Fourier de d_u. L'identité

$$\exp(i\nu \sin\psi) = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\nu)\, e^{in\psi}$$

donne avec (7.1) et (7.2) que

$$\| d_u \|_\infty < e^{-u^\omega} + \sup_\theta \left| \prod_{k \geq \gamma(u)} J_{\theta(k)}(\alpha_k u) \right|.$$

(7.3) implique que

$$(7.5) \qquad | J_n(\nu) | < r < 1$$

quels que soit n, ν vérifiant $1/4 < |\nu| < 1/3$; d'où notant comme dans 3 par $N(u)$ = nombre de α_k tels que $1/4 < |\alpha_k u| < 1/3$, on a

$$\| d_u \|_\infty < e^{-u^\omega} + e^{-N(u) \log r}.$$

Prenant $\alpha_k = Bk^{-1/\omega}$, où B est une constante convenable on obtient

$$\| d_u \|_\infty < 2e^{-u^\omega}.$$

Notons par

$$c_u(t) = \exp\left[iu \sum_{k < \gamma(u)} \alpha_k \sin \lambda_k t\right]$$

et $\| c_u \|_1$ la somme des modules des coefficients de Fourier de c_u. Alors on a, en appliquant (7.3) et le fait que $| J_n(x) | < 1$,

$$\| e^{i\nu \sin\psi} \|_1 = \sum_{-\infty}^{+\infty} | J_n(\nu) | < 4e\nu \qquad (\nu > 1),$$

d'où

$$\| c_u \|_1 < (4eu)^{\gamma(u)}$$

et, finalement,

$$| p_n(u) | < \| c_u \|_1 \, \| d_u \|_\infty < 2(4eu)^{\gamma(u)} e^{-u^\omega},$$

d'où, $\gamma(u)$ pouvant être fixé croissant arbitrairement lentement,

$$\log | p_n(u) | < -u^{\omega'} + O(1) \quad \text{uniformément en } n \text{ pour tout } \omega' < \omega,$$

ce qui établit le lemme 7. La preuve de la proposition 6 s'achève comme en 4.

(1) *Congrès des Mathématiciens scandinaves*, 1938, p. 344-366 et *Acta Mathematica*, 77, 1945, p. 127-136.

(2) *Matematik Sbornik*, 51, 1941, p. 41-47.

(3) *Ann. Math.*, 33, 1932, p. 19.

(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1756.

(5) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 424.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'évaluation explicite des expressions de Turán-Szegö.* Note de M. **Blagoj S. Popov**, présentée par M. Henri Villat.

M. Turán a donné récemment (1) une inégalité, relative aux polynomes $P_n(x)$ de Legendre, qui a été l'occasion d'assez nombreux travaux, ces dernières années (2), (3).

Elle s'écrit

$$(1) \qquad \Delta_n(x) = [P_n(x)]^2 - P_{n+1}(x) P_{n-1}(x) \geqq 0,$$

avec

$$n \geqq 1, \qquad -1 \leqq x \leqq 1.$$

Le but de la présente Note est d'exposer une nouvelle démonstration de cette inégalité. C'est précisément l'évaluation explicite de l'expression $\Delta_n(x)$, d'où résulte (1) immédiatement.

La méthode peut être étendue à des polynomes plus généraux, ce que je me propose de faire voir aussi dans cette Note.

1. Partons de la relation

$$P_m(x) P_n(x) = \sum_{k=0}^{m} B_{m,n;k} P_{m+n-2k}(x),$$

où

$$B_{m,n,k} = \frac{A_{m-k} A_k A_{n-k}}{A_{m+n-k}} \frac{2m+2n-4k+1}{2m+2n-2k+1},$$

$$A_k = \frac{1.3\ldots(2k-1)}{k!}, \qquad A_0 = 1, \qquad m \leqq n.$$

Nous obtenons

$$\Delta_n(x) = -\sum_{k=0}^{n} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} P_{2n-2k}(x)$$
$$= \frac{1}{2n+1} - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} P_{2n-2k}(x).$$

Mais il n'est pas difficile de voir que

$$\sum_{k=0}^{n-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} P_{2n-2k}(x) \leqq \sum_{k=0}^{n-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} = \frac{1}{2n+1},$$
$$(-1 \leqq x \leqq 1),$$

ce que nous donne l'inégalité mentionnée

$$\Delta_n(x) \geqq 0, \qquad n \geqq 1, \qquad |x| \leqq 1.$$

2. En reprenant les notations d'une Note précédente (4), nous avons

pour la composition des dérivées des polynomes de Legendre la relation suivante :

$$\frac{d^r P_m(x)}{dx^r}\frac{d^r P_n(x)}{dx^r} = 2^r \sum_{k=0}^{m-r} \frac{A_{m-k}^{-r} A_{k,-r} A_{n-k}^{-r}}{A_{m+n-r-k}^{r}} \frac{(m+n-2r-2k)!}{(m+n-2k)!}$$
$$\times \frac{2m+2n-2r-4k+1}{2m+2n-2r-2k+1} \frac{d^r P_{m+n-r-2k}(x)}{dx^r}$$
$$= \sum_{k=0}^{m-r} B_{m,n;k}^{r;r} \frac{d^r P_{m+n-r-2k}(x)}{dx^r} \qquad (n \geqq m \geqq r).$$

Formons l'expression

$$\Delta_n^r(x) = \left[\frac{d^r P_n(x)}{dx^r}\right]^2 - \frac{d^r P_{n+1}(x)}{dx^r}\frac{d^r P_{n-1}(x)}{dx^r}.$$

On a

$$\Delta_n^r(x) = \sum_{k=0}^{n-k} \frac{(2r-1) B_{n,n;k}^{r;r}}{(2n-2k-1)(n-r-k+1)} \frac{d^r P_{2n-r-2k}(x)}{dx^r}.$$

Vu que

$$(2r-1)\sum_{k=0}^{n-r} \frac{B_{n,n;k}^{r;r}}{(2n-2k-1)(n-r-k+1)} \frac{d^r P_{2n-r-2k}(x)}{dx^r}$$
$$> \frac{1}{2^r r!}\left[\frac{2r+1}{2n+1} + (2r-1)\sum_{k=0}^{n-r-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} F_n(x)\right] > 0,$$

avec

$$F_n(x) = \frac{\dfrac{d^r P_{2n-r-2k}(x)}{dx^r}}{\dfrac{d^r P_{2n-r-2k}(1)}{dx^r}} \qquad (|x| \leqq 1),$$

on trouve

$$\Delta_n^r(x) >, \qquad -\infty < x < \infty, \qquad n \geqq r \geqq 1.$$

(1) C'est par une lettre que M. Turán a communiqué son résultat à M. Szegö, *voir* aussi P. Turán, *Čas. pest. mat. fys.*, 75, 1950, p. 112-122.

(2) G. Szegö, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 54, 1948, p. 401-405.

(3) G. Sansone, *Boll. Un. Mat. It.*, série III, Anno IV, 1949, p. 221-223.

(4) B. S. Popov, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 912.

(*Institut de Mathématiques, Skopje, Yougoslavie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la probabilité pour qu'une série entière à coefficients aléatoires puisse être prolongée.* Note de M. **Salah Ahmad**, transmise par M. Georges Darmois.

On considère une série entière à coefficients aléatoires et l'on étudie la probabilité pour que cette série puisse être prolongée au-delà de son cercle de convergence.

Définitions :

1. Considérons la matrice d'éléments réels

$$T = \begin{pmatrix} a_1^1 & \dots & a_n^1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_n^1 & \dots & a_n^n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

telle que $\lim_i a_i^k = 1$, $k = 1, 2, \dots$; on dit qu'une série $\sum_{n=1}^{\infty} X_n$ de variables aléatoires (v. a.) est sommable (T) et de somme S si :

a. $\sum_k a_i^k X_k$ converge presque certainement (p. c.) pour $i = 1, 2, \dots$;

b. $\lim_i \sum_k a_i^k X_k = S$ p. c.

2. Une suite $\{X_n\}$ de variables aléatoires est dite essentiellement divergente (e. d.), si on ne peut pas définir une suite de nombres certains $\{\lambda_n\}$ de sorte que

$$X_n - \lambda_n \underset{n}{\rightarrow} 0 \quad \text{p. c.}$$

Nous démontrons le théorème suivant :

Théorème. — *Soit $\{X_n\}$ une suite de v. a. (complexes) indépendantes, essentiellement divergentes, alors la série $\sum X_n z^n$ admet son cercle de convergence comme coupure p. c.*

On ne restreint pas la généralité en supposant que le rayon de convergence est égal à 1, car $\limsup_n \sqrt[n]{|X_n|}$ est p. c. égal à un nombre certain.

Supposons maintenant que le point M d'affixe $z = e^{i\theta}$ du cercle unitaire n'est pas singulier (un point M de ce cercle ne peut être que singulier p. c. ou régulier p. c.). Posons $z = re^{i\theta}$, alors la série $\sum r_k^n X_n e^{in\theta}$ converge p. c. et $\lim_k \sum r_k^n X_n e^{in\theta}$ existe p. c. $\{r_k\}$ étant une suite qui converge vers 1 avec $r_k < 1$, $k = 1, 2, \dots$; ce qui veut dire que $\sum X_n e^{in\theta}$ converge (T) :

$$T = \begin{pmatrix} r_1^1 & \dots & r_1^n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_n^1 & \dots & r_n^n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

On peut donc définir (1) une suite $\{\lambda_n\}$ telle que

$$X_n e^{in\theta} - \lambda_n \underset{n}{\rightarrow} 0 \quad \text{p. c.},$$

ce qui est absurde, d'où le théorème.

COROLLAIRES. — I. Nous avons démontré (2) directement le théorème suivant :

Soit $\Psi \equiv \{\Psi_n\}$ une suite de v. a. indépendantes (non pas nécessairement la même loi) telle que $|E e^{i\Psi_n}| \leqq \alpha < 1$, $n = 0, 1, 2, \ldots$, alors la série $\sum e^{i\Psi} z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure p. c.

Il est facile de voir que ce théorème découle immédiatement du théorème ci-dessus.

II. *Si $\{X_n\}$ est essentiellement divergente alors on a*

$$\limsup_{b \to \infty} \frac{1}{b} \log \left| \sum_n \frac{b^n}{n!} X_n \right| = 1 \quad \text{p. c.}$$

En effet, M étant le point sur le polygone de sommabilité (3) de la série $\sum X_n z^n$ suivant la direction θ on démontre (3) que

$$|OM| = \limsup_{b \to \infty} \frac{1}{b} \log \left| \sum_n \frac{b^n}{n!} X_n e^{in\theta} \right| \quad \text{p. c.}$$

mais comme $\sum X_n z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure p. c. le polygone de sommabilité n'est autre que le cercle unitaire lui-même, ce qui prouve le corollaire.

III. *Si $\{X_n\}$ vérifie les conditions du théorème on ne peut pas détruire la singularité du cercle de convergence en y ajoutant une série entière à coefficients certains.*

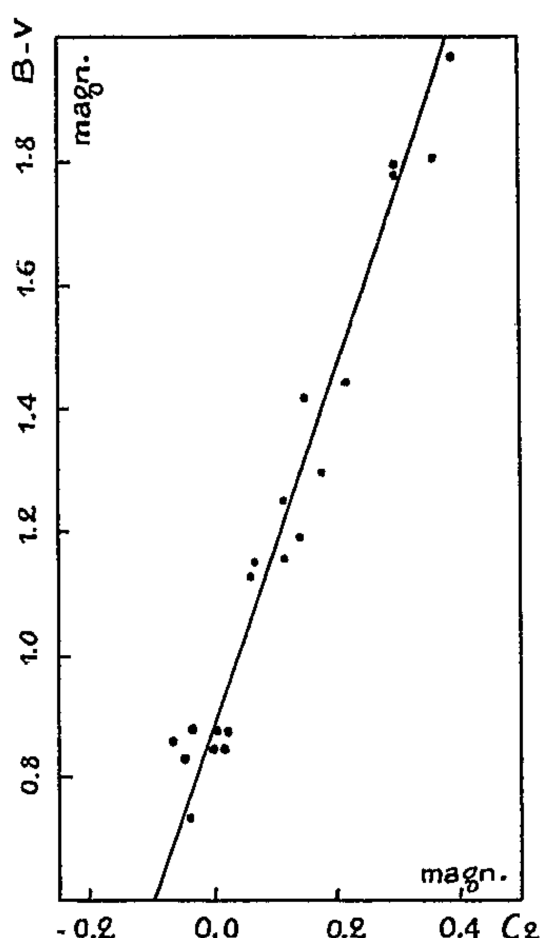
Remarque. — M. É. Borel était le premier à prévoir (3) qu'une série entière « générale » admet son cercle de convergence comme coupure, en considérant que les arguments des coefficients de la série sont « arbitraires ». Notre théorème montre que même si les arguments ne sont pas arbitraires, mais bien déterminés, une série entière à coefficients aléatoires peut admettre son cercle de convergence comme coupure p. c. Il suffit pour voir cela de prendre $\{X_n\}$ essentiellement divergente avec X_n positive p. c. quel que soit n.

(1) J. MARCINKIEWICZ et A. ZYGMUND, *Studia Mathematica*, 7, 1938, p. 116.
(2) SALAH AHMAD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2574.
(3) É. BOREL, *Leçon sur les séries divergentes*, 2e éd., Gauthier-Villars, Paris, 1928, p. 165-174.

ASTROPHYSIQUE. — *Mesure photoélectrique des indices de couleur de 21 amas globulaires.* Note de MM. **Jean Dufay** et **Joseph-Henri Bigay**, présentée par M. André Danjon.

Les indices de couleur des amas globulaires, mesurés par les auteurs dans le système B-V de Johnson et Morgan s'accordent fort bien avec les indices C_2 de Stebbins et Whitford mais sont beaucoup plus sensibles à la couleur des amas. Celle-ci dépend surtout de l'absorption interstellaire et relativement peu du type spectral.

1. La connaissance précise des indices et des excès de couleur des amas globulaires présente un grand intérêt pour l'étude de l'absorption interstellaire. Les mesures classiques de Stebbins et Whitford [1] ont été faites en associant un filtre bleu et un filtre jaune à une cellule au potassium.



Elles portaient sur deux régions spectrales très voisines, empiétant largement l'une sur l'autre.

Il est aujourd'hui possible d'opérer sur des bandes spectrales plus étroites et plus écartées. Nous utilisons un photomultiplicateur cæsium-antimoine à 19 étages de Lallemand, relié à un millivoltmètre enregistreur par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance. Des diaphragmes circulaires de diamètres variés délimitent le champ utilisé au foyer Cassegrain du télescope de 81 cm d'ouverture de l'Observatoire de Haute-Provence. Une lentille, placée en arrière du plan focal, projette sur la photocathode une image du grand miroir, de manière à éclairer toujours la même aire de la surface sensible. Les filtres bleu et jaune utilisés sont presque identiques à ceux de Johnson et Morgan et une correction minime permet de ramener nos mesures à leur système B et V [2].

La densité optique de l'atmosphère au zénith est évaluée chaque nuit, pour les deux couleurs, suivant la méthode de Bouguer, en répétant fréquemment l'observation de trois étoiles de types spectraux différents, dont les magnitudes sont connues dans le système B et V. Les mesures sont ainsi ramenées au-dessus de l'atmosphère. Elles sont aussi naturellement corrigées de la luminance du ciel nocturne, observé chaque fois à côté de l'amas avec un diaphragme de même diamètre.

2. Pendant les mois de juillet 1956, 1957 et 1958, nous avons mesuré, avec plusieurs diaphragmes, les indices de couleur B-V de 21 amas groupés pour la plupart autour de la direction du centre galactique. Comme l'ont déjà noté Stebbins et Whitford, leur couleur varie généralement très peu avec le diamètre angulaire utilisé; toutefois nos mesures montrent que certains amas sont plus rouges vers le centre. Lorsque c'est le cas les B-V donnés dans le tableau ci-dessous se rapportent à un diamètre d'environ 1' de degré. Nous rappelons aussi les coordonnées galactiques approximatives l et b de chaque amas et le type spectral, quand il a été déterminé par Mayall [3] ou Morgan [4].

Amas.	*l.*	*b.*	B — V.	Spectre	
				Mayall.	Morgan.
N. G. C. 6284...	326°	−9°	0,88	G 1	F 8
6304...	323	5	1,29	G 3	G 3
6316...	325	−5	1,42		
6356...	334	−9	1,15	G 2	G 5
6440...	335	−2	1,97	G 3	G 3
6517...	347	−6	1,79	–	–
6522...	328	−5	1,19	–	F 8
6528...	329	5	1,43	–	–
6535...	355	−9	0,85	–	–
6333...	332	−5	1,80	–	–
6624...	330	10	1,15	G 4	G 2
6638...	335	6	1,12	G 3	G 0-G 2
6712...	353	6	1,25	G 4	G 0-G 2
6715...	333	15	0,85	F 7	–
6760...	3	5	1,78	–	
6779...	30	8	0,88	F 5	
6864...	347	27	0,88	G 1	
6934...	20	20	0,74	F 9	–
6981...	3	34	0,83	G 2	–
7006...	32	21	0,86	F 1	–
Anonyme [5].....	325	−1	(1,9 à 2,2)	–	

Les points ayant pour abscisses les indices de couleur C_2 de Stebbins et Whitford et pour ordonnées nos B — V se placent au voisinage d'une droite (*fig.* 1), dont l'équation, déterminée par la méthode d'Herzsprung [6], est

$$\begin{aligned} B - V = {} & 2,805\, C_2 + 0,895 \text{ magnitude}, \\ & \pm 0,131 \quad \pm 0,015 \quad \text{»} \end{aligned}$$

L'accord entre les deux séries de mesures est très satisfaisant puisque la distance quadratique moyenne des points à la droite (normalement à celle-ci) est $\pm 0{,}026$. Mais les B—V sont 2,8 fois plus sensibles que les C_2 à la couleur des amas.

3. Des amas de types spectraux bien différents ont souvent des indices de couleur très voisins et, entre les mêmes types extrêmes (F 1 et G 4), l'amplitude de variation de B—V est environ trois fois plus grande pour les amas ($\sim$ 1,2 magn) que pour des étoiles géantes non rougies ($\sim$ 0,4 magn). L'absorption interstellaire influe donc beaucoup plus que le type spectral sur la couleur des amas globulaires.

A partir de la courbe d'absorption de M[lle] Divan (7), on peut calculer la pente qu'aurait la droite $B - V = f(C_2)$ si l'absorption intervenait seule, en supposant que les mesures sont toutes faites en lumière monochromatique et portent sur les longueurs d'onde effectives relatives aux deux systèmes. On trouve 3,10, mais on sait que ce procédé ne donne qu'une assez grossière approximation (8).

L'ordonnée à l'origine de la droite de la figure 1 correspondrait, pour des géantes non rougies, au type G 7, alors que le type moyen des amas étudiés est voisin de G 0-G 2. Le rougissement est déjà sensible quand C_2 est nul. Pour des amas non rougis, on aurait, d'après Stebbins et Whitford, $C_2 = -0{,}08$, d'où $B - V = 0{,}67$ et cette valeur caractérise effectivement les étoiles G 2 en l'absence d'absorption. Nous pourrions donc prendre, en première approximation, comme excès de couleur la différence $E = (B - V) - 0{,}67$, mais il semble préférable d'attendre, pour fixer l'origine des excès de couleur, d'avoir mesuré les indices d'amas de différents types spectraux, situés loin du plan galactique.

(1) *Astrophys. J.*, 84, 1936, p. 132.
(2) *Ibid.*, 117, 1953, p. 313.
(3) *Ibid.*, 104, 1946, p. 290.
(4) *Publications Astronomical Society Pacific*, 68, 1956, p. 509.
(5) J. Dufay, P. Berthier et B. Morignat, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 478.
(6) *Annal. Sterrewacht Leiden*, 14, part 1, 1922, p. 5.
(7) *Annales d'Astrophysique*, 17, 1954, p. 456.
(8) R. Canavaggia, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 774.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Pour une nouvelle classification des éléments de la matière.* Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. J'envisage ici une nouvelle disposition des éléments de la matière, en tenant compte des faits expérimentaux et des théories existantes concernant leurs différentes propriétés et leur formation.

J'ai représenté (*fig.* 1) sur des couches transversales, la répartition périodique de 2; 2, 6; 2, 6; 2, 6, 10; 2, 6, 10; 2, 6, 10, 14 électrons. On pourrait grouper les atomes de façon concentrique sur ces couches, comme l'a déjà représenté Nicolas Morosoff (1953). Ici, j'ai représenté les éléments par leur numéro atomique pour simplifier la figure.

Compte tenu de la répartition périodique et de la remarque ci-dessus, je groupe alors les éléments de la matière comme le cortège électronique des atomes par couche de 2; 2, 6; 2, 6; 2, 6, 10; 2, 6, 10; 2, 6, 10, 14; 2, (6), 10, 14 et 1 éléments dans le sens *longitudinal.* (6) signifie que le groupe 6 est absent sur la dernière couche de cette représentation.

Avec cette disposition, on peut remarquer, dans le sens longitudinal, que les éléments neutres (ou à ionisation maximum) groupés par 2 et par 6 sont caractérisés par leurs électrons couplés des couches externes et que les éléments groupés par 10 (2, 8) et par 14 sont caractérisés par leurs électrons célibataires des couches internes. On remarque également que les éléments des deux premiers groupes sont ceux des espèces chimiques dites principales de la classification périodique et que les éléments des deux derniers groupes sont ceux des espèces chimiques dites secondaires de la classification.

2. On peut disposer également les éléments de la matière, en raison de leurs susceptibilités magnétiques croissantes ou décroissantes et selon des courbes analogues à celles de Lothar Meyer, mettant en évidence les périodicités des variations des volumes atomiques avec le numéro atomique. Les courbes de susceptibilité magnétique reproduisant cette périodicité sont connues pour un certain nombre d'éléments. Ici, j'ai extrapolé ces courbes pour les autres corps et n'ai représenté celles-ci sur la figure 1 que dans leurs cotes moyennes pour simplifier; cette représentation permet de tracer également les lignes de niveau transversales des périodicités.

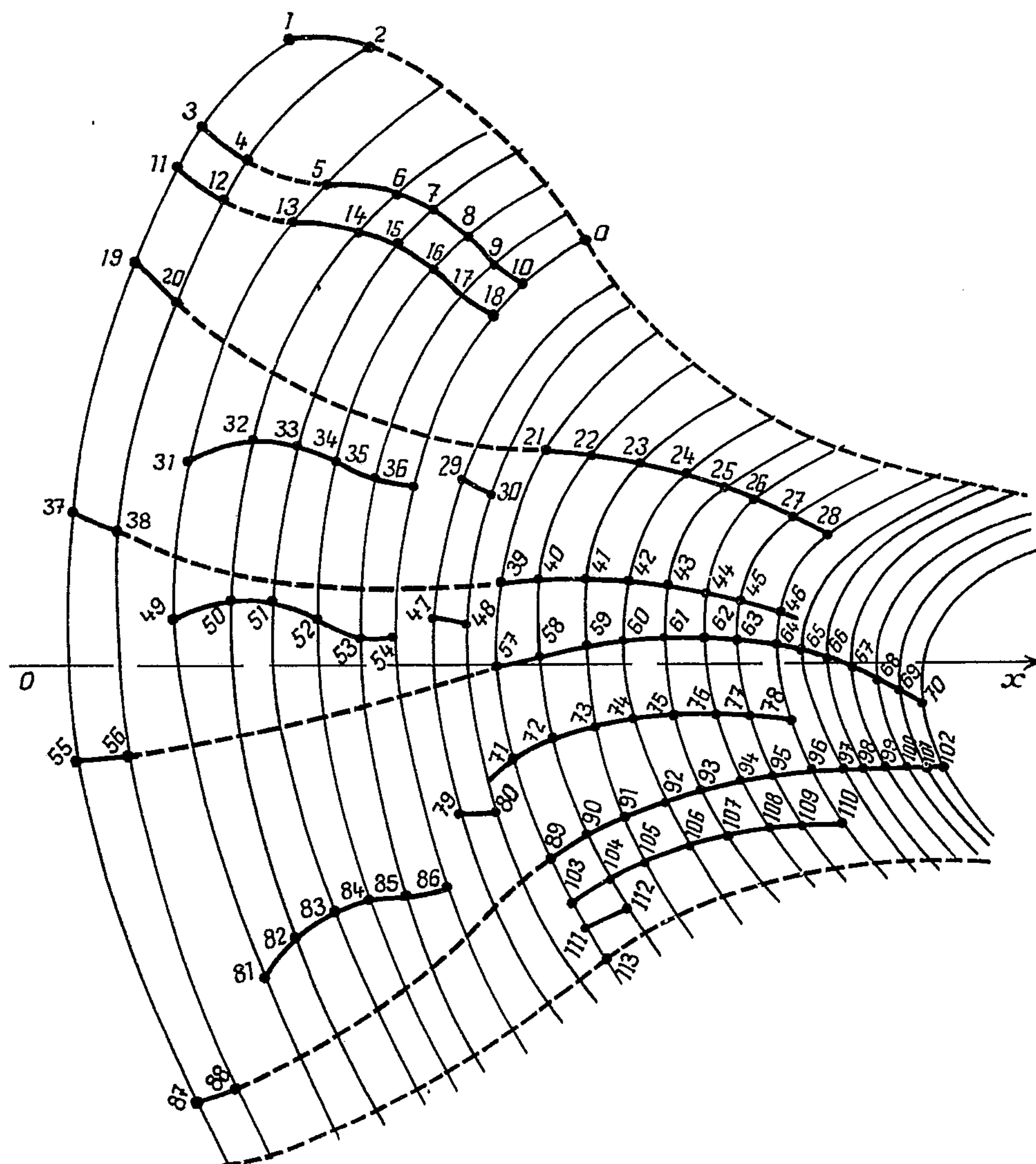
Dans cette figure, je suppose que les éléments sont groupés sur une surface hélicoïdale à pas décroissants avec les numéros atomiques croissants de l'extérieur vers l'intérieur autour d'un axe de direction $\overrightarrow{Ox}$.

3. On peut constater ainsi : 1° que le système ci-contre a deux parties distinctes séparées par les éléments des gaz inertes et le neutron;

2° que la première partie rassemble les corps diamagnétiques seule-

ment et correspond aux éléments groupés par 2 et par 6 dans le sens longitudinal du paragraphe 1, en raison des spins compensés;

3° que la deuxième partie rassemble les corps paramagnétiques et correspond aux éléments groupés par 10 (2, 8) et par 14 dans le sens longitudinal du même paragraphe, en raison des spins non compensés.



Les éléments représentés sur les courbes dans le sens longitudinal sont disposés en raison de leur susceptibilité magnétique.
Les courbes transversales sont les lignes de niveau des périodicités dia et para.

4. *Remarques.* — *a.* Dans la première partie où figure le groupe du carbone, on peut remarquer que les n°s 3, 4, 5 sont à électropositivité décroissante et les n°s 7, 8, 9 à électronégativité croissante; on voit que le n° 6 correspond à la symétrie maximum du groupe (Counson).

b. Dans la deuxième partie, les éléments des métaux dits de transition

sont à susceptibilité magnétique maximum pour la répartition électronique de dissymétrie maximum (2, 8, 13) de l'ensemble du groupe (Mn^{++}, Fe^{+++}) (Travers). Les n°s 28, 46, 78 constituant la fin des trois groupes représentent bien, ici, par leur disposition, la limite minimum de susceptibilité magnétique comme on peut le constater expérimentalement.

c. Les lanthanides ou terres rares sont placés, ici, au voisinage de l'axe $\overrightarrow{Ox}$. Le n° 64 correspond au maximum de susceptibilité magnétique des électrons *f* et le n° 70, au minimum de susceptibilité magnétique des électrons *f* également.

d. Les actinides et les curides sont placés de la même façon, mais plus rapprochés de l'axe du système. On peut prévoir également le remplissage de la couche P saturée au n° 113. Ces dix éléments, du n° 103 au n° 112, sont analogues aux précédents, mais plus voisins encore chimiquement. Ils sont représentés ici, encore plus près de l'axe. Le n° 113 est au centre même du système; on peut remarquer, en effet, que la première partie rassemble, en moyenne, les éléments légers, la seconde partie, les éléments lourds, en moyenne, et que le centre de gravité est à peu près au centre du système.

e. Pour voir apparaître les électrons *g*, il faudrait que $Z = 122$, ce qui n'est guère probable (Allard). Ici, cela ne paraît également pas plausible.

5. *En résumé* : 1° Cette disposition groupe les éléments de la matière comme le cortège électronique des atomes, mais sur des couches dans le sens longitudinal par rapport à la répartition périodique que j'ai représentée sur des couches transversales d'électrons.

2° Dans ce volume défini par des couches transversales et longitudinales explicitées ci-dessus, les éléments se groupent en raison de leur nature magnétique en deux parties distinctes et selon le même ordre que ci-dessus dont l'une des parties correspond aux éléments diamagnétiques seulement et l'autre aux éléments paramagnétiques. Tous ces éléments s'ordonnent également en raison de leurs susceptibilités magnétiques croissantes ou décroissantes et dans le même ordre que ci-dessus.

Cette représentation met ainsi en évidence la parité des propriétés diamagnétiques et la disparité des propriétés paramagnétiques, ce qui permet une ordonnance des éléments de la matière par rapport à ces propriétés.

(*) Séance du 23 mars 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion quasi élastique des nucléons rapides par les noyaux légers. Influence du potentiel complexe.* Note de Mme **Nadine Bessis**, présentée par M. Louis de Broglie.

La section efficace différentielle de diffusion quasi élastique (*p*, *pn*) et (*p*, 2*p*) des protons de 155 et 340 MeV a été calculée en tenant compte de la distorsion des ondes du proton incident et des deux nucléons émis par un potentiel nucléaire complexe. L'influence de cette correction sur le choix de la distribution en moments des nucléons du noyau cible est étudiée.

Les propriétés de la distribution en moments des nucléons dans les noyaux légers se manifestent dans la plupart des réactions d'énergies supérieures à 100 MeV. Des fonctions simples, convenablement choisies, ont permis de représenter ces distributions et d'obtenir alors un accord assez satisfaisant entre les sections efficaces de diffusion expérimentales ([1]), ([3]) et celles calculées en approximation de Born ([2]), ([4]). Cependant, dans une étude théorique récente ([5]), K. R. Greider a montré que la diffusion élastique nucléaire des ondes incidente et émise affecte sensiblement la valeur et la forme de la section efficace de diffusion du processus de pick-up et a donc une influence sur le choix de la distribution en moments des nucléons du noyau cible. Nous nous sommes proposée de faire une étude théorique analogue du processus de diffusion quasi élastique.

Désignons par $\Psi_a^{(+)}(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_A)$ la fonction d'onde exacte de collision du problème, $\chi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_A)$ et $\chi_b(\vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_A)$ les fonctions d'onde respectives des noyaux cible et résiduel, ε_a et ε_b leurs énergies, $\vec{p}$, $\vec{q}_0$, $\vec{q}_1$, les nombres d'onde des nucléons incident et émis de masse M, V_0 et V_1 l'interaction entre le noyau résiduel et les deux nucléons émis, V_{01} leur interaction mutuelle. L'amplitude de probabilité de transition du processus de diffusion quasi élastique s'écrit

$$T_{ba} = \langle e^{i\vec{q}_0.\vec{r}_0} e^{i\vec{q}_1.\vec{r}_1} \chi_b(\vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_A) \,|\, V_0 + V_1 + V_{01} \,|\, \Psi_a^{(+)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_A) \rangle.$$

Une approximation consiste à remplacer dans T_{ba}, V_0 et V_1 par des potentiels nucléaires moyens indépendants des coordonnées des nucléons du noyau résiduel et, par des transformations opératorielles, introduire les fonctions d'onde $\Phi_0^{(-)}$ et $\Phi_1^{(-)}$ de diffusion élastique des nucléons émis par l'ensemble des nucléons du noyau résiduel, et $\Phi_p^{(+)}$ du nucléon incident par l'ensemble des nucléons du noyau cible. La section efficace correspondant à la détection d'un seul des deux nucléons émis s'écrit alors

$$\frac{d^2\sigma}{dE_0\, d\Omega_0} = \frac{M^3}{16\pi^5\hbar^6} \frac{q_0^2}{p} \int d\vec{q}_1 \sum_b |\langle \Phi_0^{(-)}\Phi_1^{(-)}\chi_b \,|\, V_{01} \,|\, \Phi_p^{(+)}\chi_a \rangle|^2 \,\delta(q_1^2 - Q_{ba}^2)$$

avec

$$Q_{ba}^2 = p^2 - \frac{2M}{\hbar^2}(\varepsilon_b - \varepsilon_a) - q_0^2.$$

La bande d'énergie des états nucléaires finaux qui contribuent à la section efficace est supposée suffisamment étroite pour remplacer ε_b par sa valeur moyenne $\bar{\varepsilon}_b$ et effectuer la sommation $\sum_{o}$ en utilisant la propriété de fermeture de ces états. D'autre part, une solution approchée des fonctions de diffusion par un potentiel en puits carré complexe $\mathcal{V}_n$ est ([5])

$$\Phi^{(+)}(\vec{r}) = \mathrm{N}\, e^{in\vec{q}.\vec{r}} \quad \text{pour } 0 < r < \mathrm{R}, \qquad \Phi^{(+)}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}.\vec{r}} \quad \text{pour } r > \mathrm{R}$$

$$\mathrm{N} = e^{i(n-1)q\mathrm{R}}, \qquad n^2 = 1 - \frac{\mathcal{V}_n(\mathrm{E})}{\mathrm{E}},$$

R désigne le rayon nucléaire, $\Phi^{(-)}(\vec{r}) = \left[\Phi^{(+)}(-\vec{r})\right]^*$.

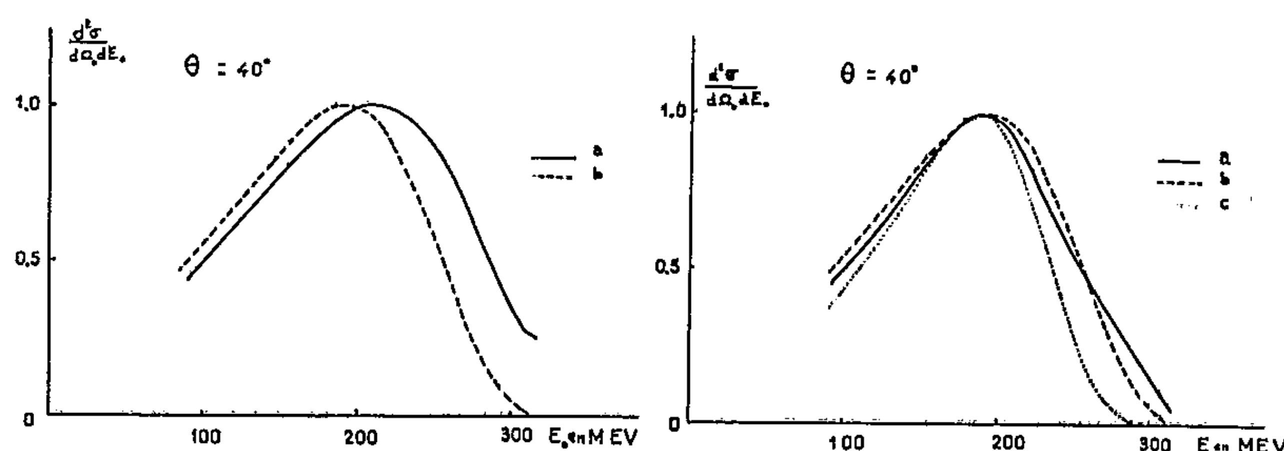


Fig. 1.
(*a*) Ondes distordues.
(*b*) Approximation de Born.

Fig. 2.
(*a*) $\mathcal{N}(\mathrm{E}) = \mathcal{N}(e^{-\mathrm{E}/7} + 0{,}15\, e^{-\mathrm{E}/50})$.
(*b*) $\mathcal{N}(\mathrm{E}) = \mathcal{N} e^{-\mathrm{E}/20}$.
(*c*) $\mathcal{N}(\mathrm{E}) = \mathcal{N} e^{-\mathrm{E}/10}$.

Considérant que la fonction d'onde $\chi_a(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_\mathrm{A})$ tend rapidement vers zéro pour r_1 de l'ordre de R et que l'interaction V_{01} est à courte portée il paraît justifié de simplifier les calculs en remplaçant les fonctions $\Phi^{(\pm)}$ dans tout l'espace par leur valeur à l'intérieur du noyau. Après intégration et introduction de la distribution en moments $\mathcal{N}(k)$ des nucléons du noyau cible et de la transformée de Fourier $\mathcal{V}_{01}$ de l'interaction proton-nucléon nous obtenons

$$\frac{d^2\sigma}{d\mathrm{E}_0\, d\Omega_0} = \frac{\mathrm{M}^3}{16\pi^5\hbar^6}\frac{q_0^2}{p}\left|\mathcal{V}_{01}(n\vec{p} - n_0\vec{q}_0)\right|^2 \int d\vec{q}_1 \left|\mathrm{N}\mathrm{N}_0\mathrm{N}_1\right|^2 \mathcal{N}(n\vec{p} - n_0\vec{q}_0 - n_1\vec{q}_1)\,\delta(q_1^2 - \mathrm{Q}^2).$$

Si l'on remplace les nombres complexes n, n_0, n_1, obtenus à partir des potentiels nucléaires par les valeurs réelles $n = n_0 = n_1 = 1$, cette formule redonne l'approximation de Born.

Ces résultats théoriques ont été appliqués à l'étude de la réaction $^{12}\mathrm{C}\,(p, 2p)\,^{11}\mathrm{B}$ pour des protons incidents de 155 et de 340 MeV [expériences de Cladis, Hess, Moyer ([3])]. Nous avons considéré plusieurs formes de distributions en moments, les cas d'une interaction proton-nucléon de contact, gaussienne, et des angles de diffusions de 30 et 40°. Nous avons pris la valeur moyenne de $\bar{\varepsilon}_b - \varepsilon_a$ égale à 20 MeV et utilisé les valeurs du potentiel nucléaire complexe obtenues par A. Glassgold ([6]).

L'effet de la distorsion des ondes étant sensiblement le même pour tous les cas envisagés, nous avons seulement indiqué (*fig.* 1) le résultat correspondant à des protons incidents de 340 MeV, une interaction proton-nucléon de contact et une distribution en moments gaussienne : $\mathcal{N}(E) = \mathcal{N} e^{-E/20}$ des nucléons de ${}^{12}C$. Nous avons normalisé les valeurs des maxima de la section efficace : le rapport des valeurs absolues montre que la distorsion des ondes correspond à un facteur de réduction de l'ordre de 0,035 à 155 MeV et de 0,065 à 340 MeV. On observe un déplacement du maximum vers les grandes énergies, en désaccord avec les résultats expérimentaux (3), et un élargissement de la forme du spectre du proton détecté. Un effet semblable d'élargissement est obtenu, en approximation de Born, à partir des distributions en moments comportant davantage de grands moments. Cependant l'ensemble de nos résultats, en approximation de Born (*fig.* 2), ou avec distorsion des ondes, montre que la forme du spectre d'un seul des deux nucléons émis est finalement assez peu sensible au choix des distributions en moments : un effet aussi sensible est obtenu, par exemple, en jouant sur la forme de l'interaction proton-nucléon.

Si donc l'influence du potentiel complexe joue en faveur des distributions comportant moins de grands moments, c'est-à-dire en meilleur accord avec la théorie du modèle en couche, il semble, néanmoins, que ce sont d'autres types d'expériences de diffusion quasi élastique avec, par exemple, détection en coïncidence des deux nucléons émis (7) qui permettront d'obtenir une meilleure information sur la forme de ces distributions.

(1) W. Sélove, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 231.
(2) G. F. Chew et M. L. Goldberger, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 470.
(3) J. B. Gladis, W. N. Hess et B. J. Moyer, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 425; J. M. Wilcox et B. J. Moyer, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 875.
(4) P. A. Wolff, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 434.
(5) K. R. Greider (*Thèse*), *Radiation laboratory Berkeley*, 1958.
(6) A. Glassgold, *Rev. mod. Phys.*, 30, 1958, p. 419.
(7) H. Tyrén, P. Hillman et Th. A. Maris, *Nuclear Phys.*, 7, 1958, p. 1.

MÉTROLOGIE. — *Études sur la reproductibilité de la longueur d'onde de la radiation $2p_{10} — 5d_5$ du krypton 86, étalon proposé de l'unité de longueur.* Note de M. **Jean Terrien**, présentée par M. André Danjon.

Mesure des variations de la longueur d'onde avec le sens et l'intensité du courant, ou la pression du krypton, et extrapolation à pression et à courant nuls, afin d'atteindre la longueur d'onde non perturbée, qui semble définie avec une précision relative de 2.10^{-9}.

La radiation $2p_{10} — 5d_5$ du krypton 86, étudiée en 1957 au Bureau International des Poids et Mesures [1], [2] et dans d'autres laboratoires [2], a été proposée par le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre [3], puis par le Comité International des Poids et Mesures en 1958, comme étalon fondamental de longueur : le mètre serait 1 650 763,73 fois la longueur d'onde dans le vide de cette radiation, lorsque les atomes émetteurs sont au repos et non perturbés. Or dans une lampe, les atomes sont perturbés et en mouvement, ce qui modifie la longueur d'onde de quantités que nous avons évaluées par des mesures interférentielles dont la précision est estimée à 2.10^{-9} en valeur relative.

La lampe utilisée était celle de E. Engelhard [4], tube à décharge électrique à cathode émissive, refroidie aux environs de 63° K. Elle est le plus souvent observée en bout du capillaire et excitée en courant continu; l'entraînement des atomes par les électrons provoque un effet Doppler-Fizeau qu'on mesure en inversant son signe par retournement de la lampe. D'après nos mesures, la radiation observée lorsque les électrons cheminent dans le capillaire en s'éloignant de l'interféromètre est déplacée vers le rouge de $\Delta\lambda$; le tableau I donne $\Delta\lambda/\lambda$ pour l'intensité de 16 mA.

Tableau I.

Température.....	58° K.	63° K.
Pression du krypton...........	0,004 mm Hg	0,030 mm Hg
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$..........................	$16,5.10^{-9}$	11.10^{-9}

La valeur publiée par Engelhard est 15.10^{-9}, valeur qu'il a trouvée peu sensible aux variations de la pression du krypton et de la densité de courant.

La variation de longueur d'onde en fonction de l'intensité du courant de décharge est insensible entre 4 et 16 mA (densité de courant 0,05 et 0,2 $A.cm^{-2}$) lorsque la lampe est refroidie à 58° K; la longueur d'onde augmente de 1.10^{-9} entre 4 et 16 mA à 63° K; à 71° K, l'augmentation devient considérable, environ 12.10^{-9}.

La pression du gaz est la tension de vapeur du krypton condensé à la température de la paroi la plus froide, qu'on mesure avec un thermocouple étalonné. D'après la formule de Meihuizen [5], cette pression est 0,004 mm Hg à 58° K et 0,030 mm Hg à 63° K. De la première à la

seconde de ces pressions, la longueur d'onde augmente de $\Delta\lambda/\lambda = 2{,}8.10^{-9}$. Aux pressions plus élevées, le déplacement devient beaucoup plus important (environ 40.10^{-9} à 71° K, pour une pression de 0,36 mm Hg).

Après correction de l'effet Doppler lié au sens du courant, il semble légitime d'extrapoler pour connaître la longueur d'onde qui serait émise sans perturbation. Une courte extrapolation nous a conduits aux $\Delta\lambda/\lambda$ de la dernière ligne du tableau II, qui donnent l'excès de la longueur d'onde réellement produite sur la valeur extrapolée.

Ces résultats sont à comparer à ceux de W. Kösters et E. Engelhard ([6]), complétés et précisés récemment par E. Engelhard (communication privée), dont l'extrapolation est fondée sur des mesures faites à des pressions plus élevées du krypton (0,1 à 8 mm Hg) et à des densités de courant de 0,3 à 0,64 A.cm^{-2}, provoquant des déplacements 10 à 130 fois plus grands que ceux de nos expériences. Les corrections figurant au tableau II sont calculées d'après Engelhard pour les mêmes conditions que nos résultats. De plus, K. M. Baird nous a lui aussi fait connaître la formule d'extrapolation qu'il a déduite de ses expériences, et d'après laquelle nous avons calculé les valeurs inscrites au même tableau.

TABLEAU II.

Température	58° K.		63° K.	
Densité de courant	0,05 A.cm^{-2}.	0,2 A.cm^{-2}.	0,05 A.cm^{-2}.	0,2 A.cm^{-2}.
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (Engelhard)	1.10^{-9}	$2{,}5.10^{-9}$	$3{,}5.10^{-9}$	9.10^{-9}
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (Baird)	$0{,}5.10^{-9}$	1.10^{-9}	2.10^{-9}	$4{,}5.10^{-9}$
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (B. I. P. M.)	$0{,}5.10^{-9}$	$0{,}5.10^{-9}$	3.10^{-9}	4.10^{-9}

Si l'on met à part les conditions d'excitation de la lampe où la pression et la densité de courant sont simultanément les plus fortes de ce tableau II, conditions faciles à éviter, on voit que malgré des méthodes d'extrapolation différentes, trois laboratoires parviennent à des corrections de longueur d'onde qui sont en accord à mieux que 2.10^{-9} de la valeur de cette longueur d'onde.

Il semble donc certain que l'étalon idéal proposé par le Comité International des Poids et Mesures est réalisable dès maintenant avec une reproductibilité garantissant à l'unité de longueur une précision de deux milliardièmes (2.10^{-9}), précision cent fois meilleure que celle de l'étalon actuel du mètre.

(1) J. TERRIEN, J. HAMON et T. MASUI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 960.
(2) *Comité Consultatif pour la Définition du Mètre auprès du Comité International des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 26-B, 1957.
(3) A. PÉRARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1098.
(4) *Comité International des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 23-A, 1952, p. 165.
(5) J. J. MEIHUIZEN, *Thèse*, Leiden, 1940.
(6) *Comité International des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 22, 1950, p. 137.

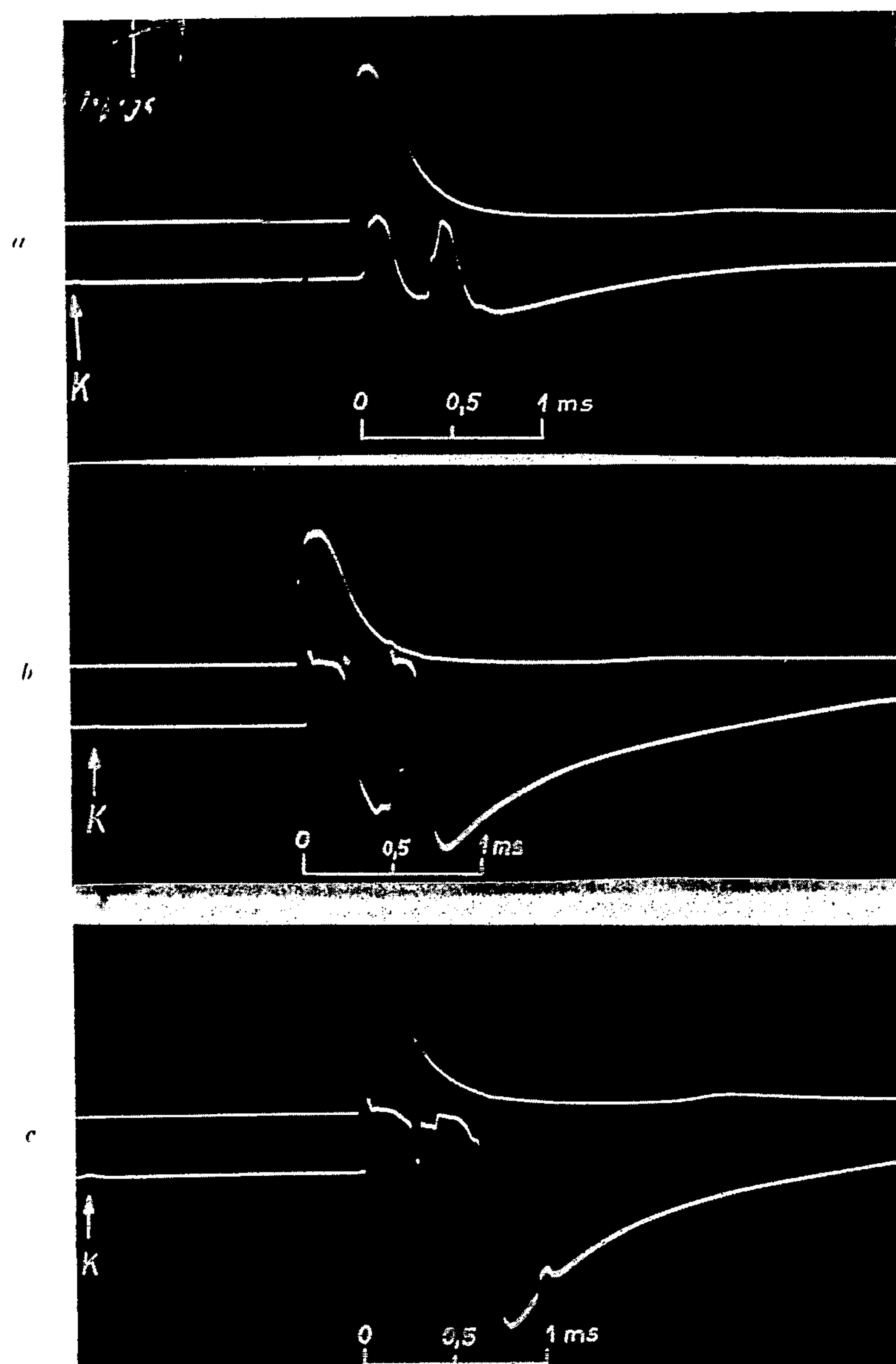
PYROTECHNIE. — *Émission d'ondes radioélectriques par des détonations.* Note (*) de M. **Bernhard Koch** [1], présentée par M. Georges Darrieus.

L'observation de parasites électriques, apparemment provoqués par certains phénomènes de détonation, sur des amplificateurs sensibles, nous a amené à supposer que ces détonations pourraient être la source d'un rayonnement électromagnétique de courte durée. En effet, on a mis en évidence, par une série d'essais, que les produits de détonation peuvent donner lieu à une émission radioélectrique. Nous avons utilisé un récepteur commercial réglé sur une fréquence de 24,1 MHz ($\lambda \simeq 12{,}4$ m). Cette fréquence choisie pour des raisons purement techniques, n'est d'ailleurs nullement privilégiée. Pour les premiers essais une antenne en T était placée à 8 m du sol et à $D = 16$ m de l'explosif, constitué par une charge sphérique de 750 g de tolite-hexogène 50 : 50, suspendue à 4 m du sol. Pour quelques essais, on a ajouté à la charge 10 % de poudre d'aluminium.

On a enregistré simultanément sur un oscillographe à deux spots le phénomène lumineux (courbe supérieure), et le phénomène radioélectrique (courbe inférieure). Malgré la distorsion du signal par la partie B. F. du récepteur on constate le synchronisme exact des deux phénomènes (la mise à feu se traduit sur la voie radioélectrique par un parasite très faible précédant le phénomène étudié de 1,5 ms environ indiqué par K), et la complexité et la variation du signal radioélectrique d'un essai à l'autre. La présence de la poudre d'aluminium provoque des différences appréciables par rapport à l'explosif «pur», tant en ce qui concerne le phénomène lumineux que l'émission radioélectrique.

Pour s'assurer de la nature et de l'origine du phénomène on a fait sauter des amorces nues dans les mêmes conditions expérimentales : à part le parasite très faible dû à l'amorçage, aucun signal n'a pu être décelé. Pour exclure la possibilité d'une influence éventuelle des charges libres sur le récepteur ou sur les câbles, on a débranché l'antenne du récepteur : aucun signal ne fut observé. En mettant le dispositif photoélectrique hors circuit, on s'est assuré enfin qu'il n'existait aucune diaphonie entre les deux circuits puisque le signal hertzien avait alors le même aspect. Tandis que, pendant ces essais l'antenne réceptrice se trouvait encore dans le champ d'induction du centre d'émission ($D/\lambda = 1{,}28$), une deuxième série d'essais a permis d'évaluer approximativement la puissance d'émission dans le champ de rayonnement : à une distance de 160 m de l'explosif ($D/\lambda = 13$), on a capté l'émission à l'aide d'une antenne en forme de tige verticale d'une longueur de 70 cm; en même temps la bande passante B. F. du récepteur a été élargie à 300 kHz. En remplaçant l'explosif par une antenne et un oscillateur étalonnés on pouvait évaluer la puissance émise par l'explosif. Une série de sept essais a fourni en moyenne, pour la composante pola-

risée verticalement, une puissance de crête de 80 μW avec une dispersion notable d'un essai à l'autre (entre 28 et 100 μW). Il en résulte une puissance de crête totale pour la radiation non polarisée (et incohérente) de



a. 750 g tolite-hexogène 50 : 50.
b. 750 g tolite-hexogène 50 : 50.
c. 750 g tolite-hexogène 50 : 50 + 10 % poudre d'aluminium.

l'ordre de 150 μW; en admettant une durée moyenne du signal de l'ordre de 0,5 ms on obtient en moyenne une énergie émise de 5 à 10.10^{-8} J. L'intensité du champ de rayonnement sur le récepteur pour la composante verticale est donc de l'ordre de 600 μV/m environ. Cette valeur

équivaut à une tension de crête de 250 à 300 μV sur une antenne de hauteur efficace d'environ 0,5 m. Le rapport signal/bruit de fond observé est de l'ordre de 50; cette valeur correspond assez bien au niveau du bruit de l'ordre de 5 μV observé à l'entrée.

Malgré l'étalonnage assez grossier de l'installation expérimentale, ces résultats suffisent déjà pour faire une comparaison avec l'émission thermique des gaz dans cette bande de fréquence : Prenons comme base de comparaison une sphère de gaz de 1 m de diamètre portée uniformément à 5 000° K (valeur probablement exagérée), la densité spectrale de radiation dans la bande passante du récepteur est alors donnée par la loi de Rayleigh-Jeans ($h_\nu \ll k\mathrm{T}$) : $\mathrm{I}_\nu d_\nu \simeq 3.10^{-20}$ W/cm². En admettant que la surface émet un rayonnement noir suivant la loi de Lambert il serait de l'ordre de 3.10^{-16} W, dans l'angle solide 2π. Les effets observés ne peuvent donc, en aucun cas, avoir une origine thermique. Il faut plutôt admettre, qu'à l'intérieur du volume ionisé, apparaissent des charges d'espace locales plus ou moins étendues probablement par suite de la mobilité différente des charges des deux polarités. Par suite de leur mouvement turbulent, des phases cohérentes pourraient être imposées aux oscillations de ces charges pendant de courts instants de la période d'émission, produisant ainsi des oscillations électromagnétiques cohérentes. La superposition statistique d'un grand nombre de telles oscillations élémentaires donne lieu à une impulsion électromagnétique composée d'une grande série de trains d'ondes incohérents entre eux. Il faut donc s'attendre à l'apparition d'un spectre électromagnétique continu, les oscillations propres du plasma ne possédant pas de fréquence bien déterminée à la suite des variations assez importantes de la densité électronique locale, hypothèse qui reste encore à vérifier expérimentalement.

(*) Séance du 1er avril 1959.

(1) Extrait de la Note technique du Laboratoire de recherches techniques de St Louis n° 23 *a*/50 du 30 novembre 1950. Après le dépôt de cette Note, d'autres auteurs ont traité un sujet analogue (H. KOLSKY, *Nature*, 173, 1954, p. 77; TAKAKURA, *Publ. Astron. Soc. Japan*, 7, 1955, p. 210; KEYES, POUND et COOK, *The Science of high explosives*, New-York, 1958, p. 159). Les résultats de nos essais, effectués d'ailleurs antérieurement, gardent tout leur intérêt, malgré le retard apporté à leur publication.

(*Laboratoire de Recherches techniques de Saint-Louis, Haut-Rhin.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Photoconductivité du tellurure de zinc.*
Note (*) de MM. **Yvan Simon** et **Julien Bok**, présentée par M. Jean Wyart.

La courbe de répartition du photocourant dans le spectre visible donne une mesure de la largeur de la bande interdite. L'augmentation de conductivité aux champs élevés peut être interprétée comme un phénomène d'ionisation par choc. Les échantillons étudiés sont des cristaux purs préparés par minéralisation.

L'étude des propriétés conductrices et optiques des composés II-VI, tels que les tellurures et les séléniures, faite sur des couches évaporées ne donne pas de résultats reproductibles ([1]). Nous avons repris une méthode de chimie minérale qui, dans le cas particulier de ZnTe, permet d'obtenir des cristaux très purs et de dimension suffisante ([2]).

Préparation des cristaux. — ZnTe est préparé par fusion des éléments en proportions équimoléculaires, et purifié par volatilisation de Te ou Zn en excès, très facile ici. Porté ensuite au rouge vif dans un courant très

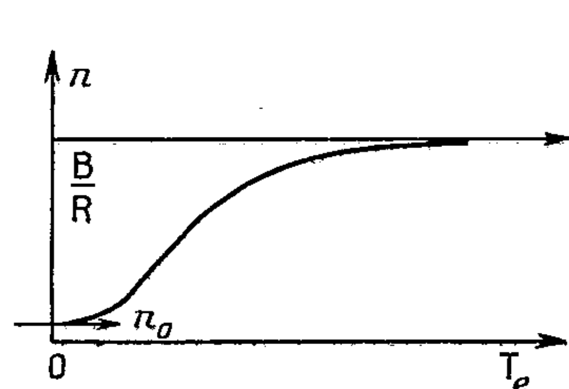


Fig. 1.

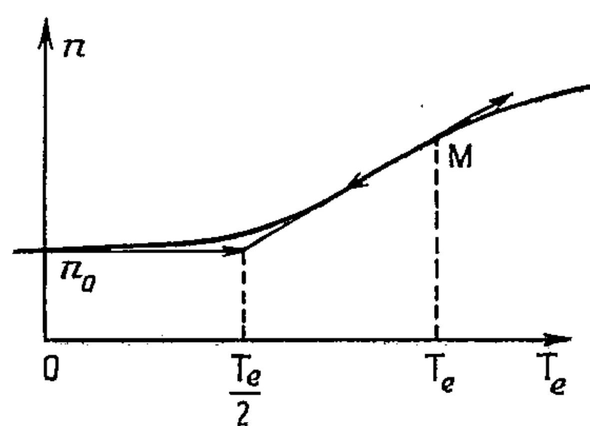


Fig. 2.

lent, d'hydrogène, il cristallise dans les parties froides. C'est une minéralisation par l'hydrogène : $ZnTe + H^2 \rightarrow H_2Te + Zn$, en phase vapeur, et réaction inverse totale à froid. Les cristaux, rouges par transparence et par réflexion, ont un facies hexagonal et appartiennent au système cubique.

Mesures de conductivité. — Le cristal étudié a une résistance, à l'obscurité, de 50 MΩ, qui peut varier beaucoup avec l'éclairement. La courbe de répartition spectrale du photocourant présente un maximum très accusé pour une longueur d'onde correspondant à $h\nu = 2{,}08$ eV ($\lambda \simeq 6\,000$ Å). C'est une des mesures habituelles de la largeur de la bande interdite. Une seule autre mesure, à notre connaissance, a été faite pour ZnTe, d'après le spectre d'absorption de couches évaporées, et qui donne $E_g = 2{,}15$ eV ([3]).

Nous avons tracé plusieurs courbes de conductivité, à la température ambiante et pour des éclairements différents (lumière orange). Les mesures ont été faites en courant continu, jusqu'à des champs près de 2 000 V/cm, sans augmenter la température du cristal d'une façon appréciable. Les soudures en gallium, qui fond vers 30° C et reste facilement en surfusion, sont un bon moyen de contrôler la température.

Les courbes, en coordonnées logarithmiques, ont la même allure générale : la pente est 1 pour les champs faibles puis augmente visiblement. Cette augmentation de la conductivité peut être attribuée à un changement de mobilité, mais aussi plus vraisemblablement, à une variation du nombre de porteurs par ionisation des atomes du réseau.

Le fait que les courbes correspondant à des intensités très différentes soient parallèles, est encore une preuve que l'effet Joule est négligeable.

Essai de calcul de la température électronique à partir de l'ionisation par choc. — Soit un semi-conducteur intrinsèque (n électrons, p trous, $n = p$) avec simple recombinaison bande à bande. La mobilité des trous est supposée négligeable, ce qui est le cas de beaucoup de photoconducteurs.

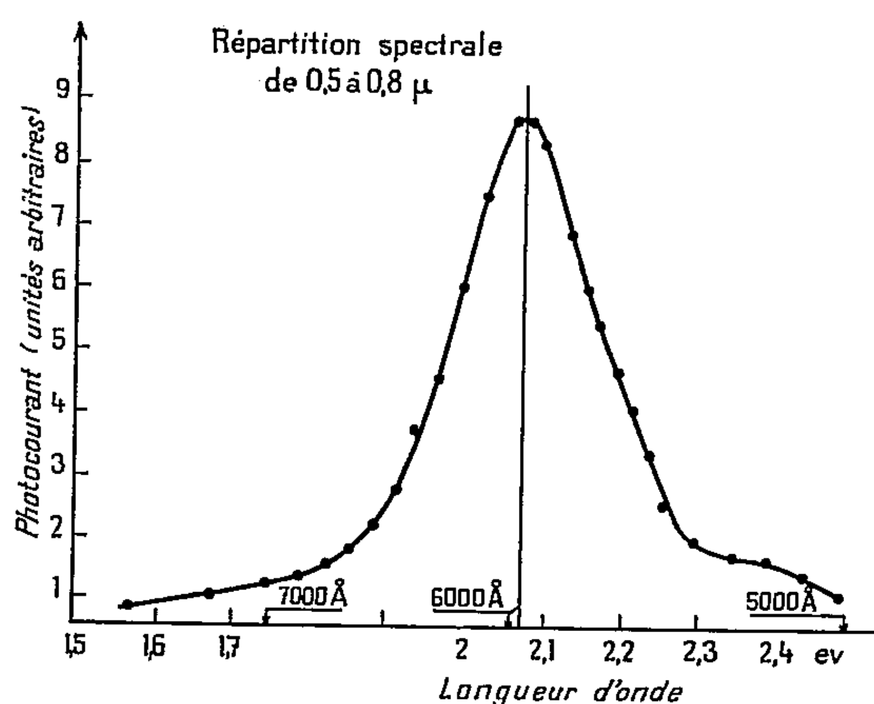


Fig. 3.

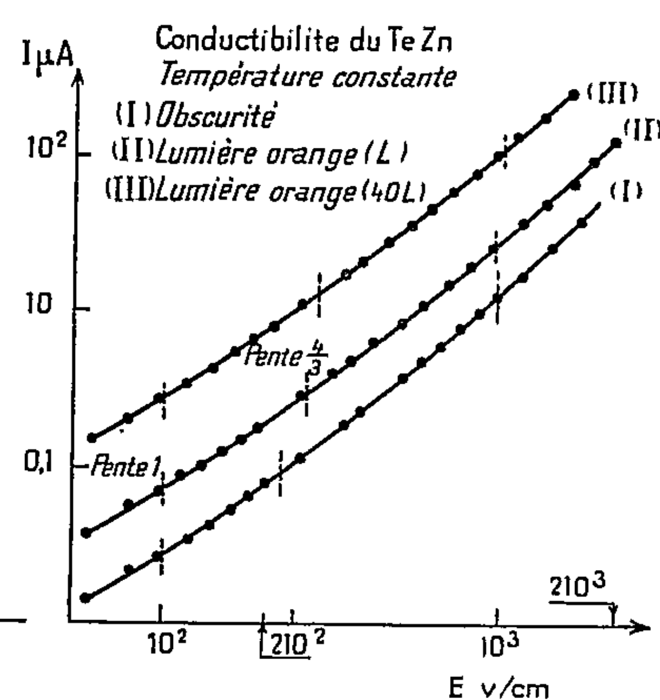


Fig. 4.

Pour une densité n d'électrons de conduction, nous prendrons une fonction de distribution des vitesses, du type Maxwell :

$$f = \mathrm{A}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{k\mathrm{T}_e}} = \frac{n}{k\mathrm{T}_e} e^{-\frac{\mathrm{E}_c}{k\mathrm{T}_e}},$$

où T_e est un paramètre appelé température électronique (4) (électrons chauds).

A l'équilibre :

$$-\frac{dn}{dt} = \mathrm{R}np - \mathrm{B}n_{\mathrm{I}} - \mathrm{L} = 0,$$

où le premier terme est le taux de recombinaison, du type bimoléculaire. L est le taux de génération de paires électrons-trous, par exemple par un flux lumineux. Nous avons ajouté un terme supplémentaire dû à l'ionisation par choc des atomes du réseau, proportionnel au nombre d'électrons ayant une énergie cinétique suffisante $\mathrm{E}_c \geq \mathrm{E}_i$, énergie minimum de création d'un nouveau porteur

$$n_i = n\, e^{-\frac{\mathrm{E}_i}{k\mathrm{T}_e}} \qquad \text{(queue de distribution).}$$

Le champ électrique restant constant, donc T_e ainsi que L (éclairement invariable), la valeur de n est la racine positive de l'équation du second degré :

$$Rn^2 - Be^{-\frac{E_i}{kT_e}}n - L = 0 \qquad (R, B, L > 0).$$

A la limite $T_e = 0$ et pour T_e faible (pratiquement $T_e = T$ réseau), par exemple en l'absence de champ électrique, $n = n_0$ donné par

$$Rn_0^2 - L = 0.$$

Pour T_e élevé :

$$(1) \qquad n = \frac{B}{R}e^{-\frac{E_i}{kT_e}} \qquad \text{(somme des racines)}.$$

La courbe $n(T_e)$ est la fonction (1) translatée de n_0 pour tenir compte de la limite non nulle quand $T_e \to 0$. La tangente au départ est horizontale; $n = n_0$ jusqu'à une valeur de T_e assez élevée, et augmente ensuite.

Il y a un point d'inflexion M à $T_e = E_i/2k$; le point où la tangente d'inflexion coupe la tangente horizontale, $T = E_i/4k$, peut être pris comme valeur de coupure où apparaît le phénomène d'ionisation.

En prenant $E_i = E_g = 2,08$ eV, on trouve $T_e = 6\,000°$ K.

On trouve une température électronique indépendante de n_0, fonction seulement de E_g ou d'une autre constante énergie d'ionisation. Ceci explique que les cassures des courbes de conductivité ont lieu aux mêmes valeurs (approximativement) des champs donc de T_e, quand l'éclairement fait varier l'intensité, c'est-à-dire n_0.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) BRAITHWAITE, *Proc. Phys. Soc.*, 64 B, 1951, p. 274.

(2) MARGOTTET, *Ann. scient. Ec. Norm. Sup.*, 8, 1879, p. 283.

(3) *Proc. Inst. Radio Engrs*, 43, 1955, p. 1836.

(4) BOK, *Comptes rendus de la Conférence de Bruxelles* (E. N. S., 1958).

MAGNÉTISME. — *Sur le calcul du coefficient d'aimantation diamagnétique des atomes libres.* Note de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis de Broglie.

Avec une constante d'écran déduite des énergies expérimentales de première ionisation des atomes, on peut calculer avec une bonne approximation leurs coefficient d'aimantation diamagnétique.

Dans son Ouvrage classique, Van Vleck [1] a calculé par la Mécanique ondulatoire le diamagnétisme apporté par chaque électron dans un atome. L'électron de l'hydrogène fait naître un coefficient atomique :

$$\chi_A = -N\frac{e^2}{6mC^2}\left[\frac{h^2}{4\pi^2 Z^2 e^2 m}\right]\left[\frac{5}{2}n^4 - \frac{3}{2}n^2(l+1) + \frac{1}{2}n^2\right]$$

qui, compte tenu des valeurs actuelles des constantes classiques qui y figurent, conduit à

$$(1) \qquad -10^6\chi_A = 0{,}79326\,\frac{n^2}{Z^2}\left[\frac{5n^2 - 3l(l+1) - 1}{2}\right],$$

n et *l*, nombres quantiques habituels de l'électron considéré; Z, numéro atomique de l'atome *libre*. (Dans ce cas particulier $n = 1$, $l = 0$, $Z = 1$, et $-10^6\chi_A = 2{,}384$ pas trop éloigné de la valeur bien connue de P. Pascal pour l'atome *combiné*, $-2{,}93.10^{-6}$.)

Dès que deux électrons contribuent au diamagnétisme ils interagissent et Slater [2] a introduit un effet d'écran, *s*, tel que, remplaçant Z^2 par $(Z-s)^2$, on puisse étendre le calcul à tous les atomes. Mais il a dû introduire aussi un nombre quantique principal effectif n' obéissant à $n'/n = 1/1$, $2/2$, $3/3$, $3{,}7/4$, $4{,}0/5$, $4{,}2/6$, et, finalement, on aurait de nos jours :

$$-10^6\chi_A = 0{,}79326\sum_Z \frac{(n')^2\left(n'+\frac{1}{2}\right)(n'+1)}{(Z-s)^2}.$$

D'un autre point de vue on sait que l'énergie de première ionisation, W_i, d'un atome, peut se représenter, quand on néglige l'interaction des électrons, par l'expression :

$$W_i = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}.$$

Si l'on veut, comme Slater, tenir compte de cette interaction on peut introduire un effet d'écran, σ, de sorte que, remplaçant Z^2 par $(Z-\sigma)^2$, on ait toujours l'énergie associée à l'électron déplaçable. Cependant, dès que l'effet d'écran est introduit, on peut ne plus admettre que cette énergie représente une énergie d'ionisation, car le départ d'un électron peut modi-

fier les effets d'écran dans l'ion résiduel et introduire une réorganisation des énergies associées aux électrons de l'ion.

On peut pourtant donner à l'effet d'écran une autre signification et admettre l'expression ci-dessus avec $(Z-\sigma)^2$ en lieu et place de Z^2, même pour les énergies d'ionisation. Il en résulte aussitôt un calcul possible des constantes d'écran, toutes différentes de celles estimées par Slater et cela revient à utiliser un modèle d'atome à électrons indépendants qui va nous permettre de trouver une fonction représentative du diamagnétisme.

Admettons, en effet, que la configuration de chaque atome neutre soit un tout, stable, et que l'arrivée, dans le noyau, d'un proton supplémentaire et, dans le nuage électronique, d'un nouvel électron, ne modifie que légèrement la configuration électronique préexistante; il nous sera possible de trouver une fonction $\sigma = f(Z)$ qui donnera la constante d'écran attribuable à l'électron le plus mobile. Cette valeur de σ retranchée de Z dans l'équation (1) donnera le coefficient d'aimantation atomique. Pour l'hydrogène, par exemple, $\sigma = 0$, on retrouve la valeur de Van Vleck. Pour l'électron que l'hélium possède en plus nous aurions $\sigma = 0{,}6558$; pour l'autre, naturellement, $\sigma = 0$. Les deux diamagnétismes électroniques qui en résultent seraient respectivement $-1{,}318.10^{-6}$ et $-0{,}595.10^{-6}$ dont la somme $-1{,}913.10^{-6}$ est exactement le coefficient d'aimantation de l'atome d'hélium.

Malheureusement, il n'y a que cet élément qui s'accommode de l'effet d'écran σ. Pour tous les autres, les valeurs de σ sont trop fortes. On peut les corriger de manière à obtenir des valeurs de χ_A en accord avec l'expérience pour les atomes *libres*. Il suffit de remarquer, dans la représentation graphique $\sigma = f(Z)$, que toutes les fois qu'une nouvelle couche électronique apparaît, σ subit un brusque accroissement. Comme ces accroissements, ou « sauts d'écran » se manifestent lorsque la symétrie de la fonction d'onde attribuée aux électrons considérés varie (passage d'un électron *s* à un électron *p* ou *d*), en supprimant ces sauts d'écran on a une liste de constantes d'écran corrigées, σ_m, qui introduites dans l'équation (1), sans modifier *n*, donnent satisfaction, pour tous les atomes.

Tout se passe comme si l'élimination des sauts d'écran conduisait aux effets d'écran qu'on aurait si les fonctions d'onde de tous les électrons étaient de symétrie sphérique avec, précisément, le rayon *r* de Van Vleck [et aussi de Pauling (1')] donné par

$$r^2 = a_0^2 \frac{n^2}{(Z-\sigma_m)^2}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right]$$

(a_0, rayon de l'atome d'hydrogène non excité).

Voici, par ce mode de calcul, les coefficients d'aimantation atomiques $-10^{-6}\chi_A$ de quelques éléments sûrement à l'état atomique et de

quelques anions, en limitant aux huit électrons les plus éloignés du noyau l'effet diamagnétique.

Atomes.	Valeurs expérimentales.				Calculées.	Anions.	Valeurs admises.	Calculées.
Hélium..	1,88 (3)	1,91 (4)			1,913	F^-	11	11,919
Néon...	6,66 (3)	7,65 (4)	6,75 (5)		7,167	Cl^-	26	25,943
Argon...	18,13 (3)	19,23 (4)	19,57 (5)	19,2 (6)	20,218	Br^-	36	36,261
Krypton.	28,02 (5)	29,2 (6)			30,005	I^-	52	51,495
Xénon..	42,40 (5)	44,1 (6)			44,600	[D'après Klemm (7)]		
Radon..		-			49,872			

Le calcul pour le mercure nous a donné $-33{,}558.10^{-6}$ alors qu'une récente mesure très précise conduit à $33{,}214.10^{-6}$ [Cohen (8)]. Sept électrons suffisent pour ce calcul.

(1) VAN VLECK, *The Theorie of Electric and Magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.
(1') PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, 114, 1927, p. 181.
(2) SLATER, *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 349, et 36, 1930, p. 57.
(3) HECTOR et WILLS, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 209, et 24, 1924, p. 418.
(4) HAVENS, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 992.
(5) MANN, *Z. Physik*, 98, 1936, p. 548.
(6) ABONNENC, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 986.
(7) KLEMM, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 377; 246, 1941, p. 347.
(8) COHEN, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 57 S.

(Chaire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Lyon.)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Critère d'unicité pour les solutions des équations de Maxwell.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet du critérium est d'assurer l'unicité de la solution des équations de Maxwell sous les hypothèses suivantes : on considère des milieux linéaires, caractérisés, en particulier, par l'absence d'hystérésis diélectrique ou magnétique; on étudie le régime sinusoïdal causé par des sources qui sont, soit des doublets électriques ou magnétiques, soit des courants à la surface de solides parfaitement conducteurs, soit des courants étendus dans un volume borné, soit une onde plane. En chaque point, la conductibilité électrique est positive : $\sigma > 0$. Les obstacles sont représentés par des surfaces de discontinuité pour les grandeurs ε, μ ou σ, qui sont fonctions des coordonnées, mais non du temps.

Des équations de Maxwell, nous déduisons la relation de Poynting, exprimée en unités Giorgi rationalisées [1] :

$$(1)\qquad \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon E^2+\mu\mathcal{H}^2)=-\sigma E^2-\operatorname{div}(\vec{E}\wedge\vec{\mathcal{H}}).$$

Intégrons dans un volume V, limité par une surface S, où $\vec{E}$, $\vec{\mathcal{H}}$, ε, μ et σ sont continues, ainsi que leurs dérivées premières, et appliquons la formule d'Ostrogradsky :

$$(2)\qquad \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{(V)}(\varepsilon E^2+\mu\mathcal{H}^2)\,dv=-\iiint_{(V)}\sigma E^2\,dv-\iint_{(S)}(\vec{E}\wedge\vec{\mathcal{H}}).d\vec{S}.$$

On montre facilement que l'intégrale de surface se met sous la forme

$$(3)\qquad \iint_{(S)}(\vec{E}\wedge\vec{\mathcal{H}}).d\vec{S}=\iint_{(S)}E_t\mathcal{H}_t\,dS,$$

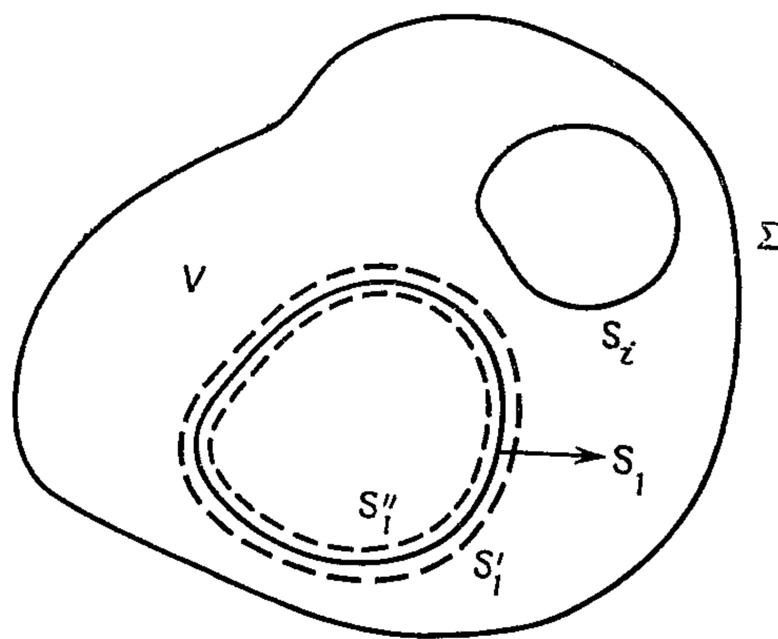
où E_t et $\mathcal{H}_t$ sont les composantes tangentielles des champs le long de S.

Considérons un volume V (*fig.* 1), comprenant des surfaces S_1, S_2, ..., et entouré par une surface Σ. Les surfaces S_1, S_2, ..., sont des surfaces de discontinuité pour ε, μ ou σ. Les sources sont, soit des doublets que nous entourons de surfaces infiniment petites, soit des courants le long de surfaces S_i infiniment conductrices, soit des courants étendus à l'intérieur de l'une des surfaces S_i, soit une onde plane.

Considérons la différence de deux solutions des équations de Maxwell : $\vec{E}=\vec{E}_1-\vec{E}_2$, $\vec{\mathcal{H}}=\vec{\mathcal{H}}_1-\vec{\mathcal{H}}_2$; $\vec{E}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ satisfont à (2). Envisageons d'abord des surfaces continues, sans arête; respectons les conditions aux limites : le long des surfaces parfaitement conductrices, $E_t=0$, (3) est nulle. Appliquons (2) à l'ensemble de deux surfaces infiniment voisines, S'_1 et S''_1,

situées de part et d'autre d'une surface S_1 (*fig.* 1), entourant un volume de conductibilité finie.

(3) sera nulle en vertu de la continuité des composantes tangentielles des champs; il en sera de même pour les surfaces infiniment petites entourant les doublets, le rayonnement secondaire demeurant fini en ces points. Enfin, repoussons Σ à l'infini et admettons que, le long de Σ, (3) tende vers zéro. Il suffira, par exemple, de satisfaire à la condition de rayonnement (Ausstrahlungsbedingung) ([2]) de Sommerfeld, ou que la



conductibilité finie σ introduise dans l'expression des champs un facteur exponentiel convenable. Sous ces conditions, nous avons, dans tout l'espace :

$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\iiint_{(V)}(\varepsilon E^2+\mu \mathcal{H}^2)\,dv = -\iiint_{(V)}\sigma E^2\,dv.$$

Considérons des champs à variation sinusoïdale :

$$(5)\qquad E=f(x,y,z)\sin[\omega t-\varphi_1(x,y,z)],\qquad \mathcal{H}=g(x,y,z)\sin[\omega t-\varphi_2(x,y,z)].$$

Nous aurons

$$(6)\qquad \iiint_{(V)}(\varepsilon f^2\cos 2\varphi_1+\mu g^2\cos 2\varphi_2)\,dv\sin 2\omega t - \iiint_{(V)}(\varepsilon f^2\sin 2\varphi_1+\mu g^2\sin 2\varphi_2)\,dv\cos 2\omega t = -\iiint_{(V)}\sigma E^2\,dv \leqq 0.$$

Cette inégalité s'écrit $A\sin 2\omega t + B\cos 2\omega t \leqq 0$. Elle ne peut être satisfaite que pour $A\equiv B\equiv 0$; d'où $E\equiv 0$. Il résulte des équations de Maxwell $\mathcal{H}\equiv 0$, car nous éliminons les champs constants. Le même raisonnement s'étend aux surfaces qui présentent des arêtes; en vertu de la condition (Kantenbedingung) ([2]) imposée par MM. Bouwkamp et Meixner, les intégrales de (2), prises dans des volumes infiniment petits entourant les arêtes, sont nulles. On en déduit l'unicité de la solution. Mêmes considérations pour l'onde plane si les conditions pour E_t et $\mathcal{H}_t$ sont vérifiées,

sur les surfaces S_i et à l'infini, pour le rayonnement secondaire des obstacles.

Enfin, dans mainte application, on fait $\sigma = 0$. Pour assurer l'unicité, il y aura lieu de résoudre le problème d'abord en faisant partout $\sigma > 0$, puis de vérifier que le point $\sigma = 0$ n'est pas un point singulier pour la solution.

Remarquons qu'il suffit que les conditions aux limites soient vérifiées, soit par E_t, soit par $\mathcal{H}_t$, tandis que, pour les besoins pratiques des calculs, on fait généralement intervenir les deux champs.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, 1re éd., chap. IX, § 9.2, p. 486, Uniqueness of solution.

(2) P. Poincelot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324; 247, 1958, p. 2312.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Un compensateur de puissance fluctuante.* Note (*) de MM. **Max Teissié-Solier** et **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent un dispositif qui permet d'obtenir le fonctionnement en régime équilibré d'un réseau triphasé alimentant un circuit triphasé dissymétrique ou même un circuit monophasé.

Dans un circuit triphasé équilibré, en régime permanent de tensions et de courants, la puissance est constante; il n'en est pas de même ni en monophasé, ni dans un circuit triphasé déséquilibré. L'expression de la puissance comporte alors la somme de deux termes :

l'un constant, constituant la puissance apparente;

l'autre, de pulsation double de celle du réseau, dénommé puissance fluctuante.

Cette dernière est d'ailleurs en triphasé directement liée au déséquilibre des tensions et des courants et apparaît ou disparaît avec ce déséquilibre.

Considérons le cas d'un circuit triphasé géométriquement déséquilibré, alimenté par un système direct de tensions symétriques. Soient en notations complexes, V, a^2V, aV ces trois tensions; si aucune liaison n'existe avec le neutre, les trois courants aboutissant à ce circuit, s'exprimeront de leur côté, à partir de leurs composantes symétriques I_d et I_i, par

$$I_1 = I_d + I_i, \qquad I_2 = a^2 I_d + a I_i, \qquad I_3 = a I_d + a^2 I_i.$$

Considérant ces valeurs, on obtient successivement pour les puissances apparente S et fluctuante $\mathfrak{T}$:

$$S = 3 V \check{I}_d, \qquad \mathfrak{T} = 3 V I_i,$$

$\check{I}_d$ étant la valeur conjuguée de la composante directe I_d.

C'est pour assurer l'alimentation d'un circuit triphasé géométriquement déséquilibré tout en conservant sur cette alimentation un système de tensions et de courants symétriques que le compensateur de puissance fluctuante a été conçu.

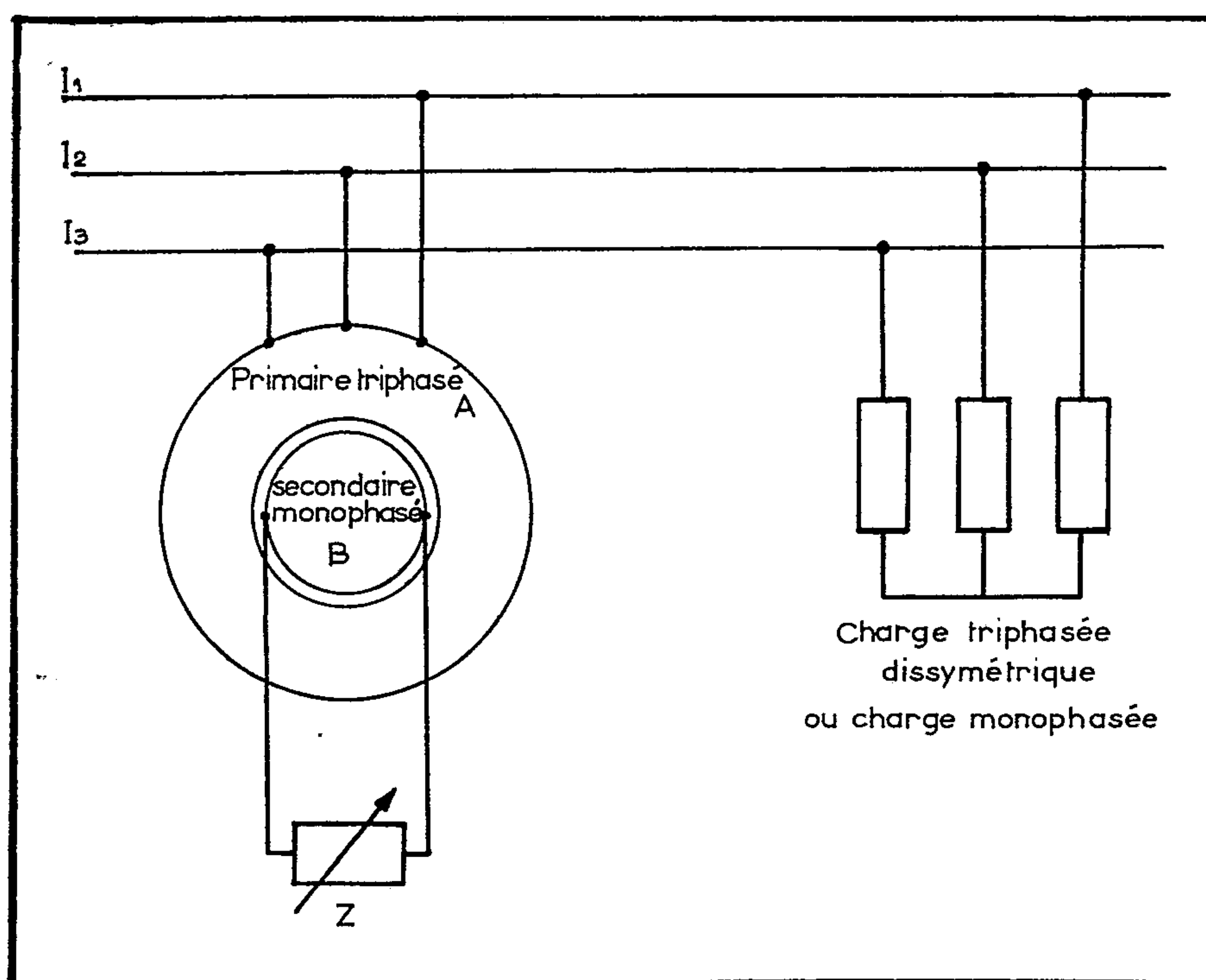
Ce compensateur est constitué par deux armatures statiques cylindriques concentriques et coaxiales. La première A supporte un enroulement triphasé symétrique relié en dérivation aux bornes du circuit triphasé géométriquement déséquilibré qu'on veut alimenter, à partir d'un réseau triphasé auquel on désire conserver un régime de fonctionnement équilibré. La deuxième armature B supporte un enroulement monophasé dont les extrémités sont fermées sur un élément Z d'impédance variable, ne consommant pas de puissance active, une self-inductance variable, par exemple.

Ainsi réalisé, le compensateur permet de superposer au système déséquilibré formé par les courants alimentant le circuit d'utilisation, un autre

système triphasé déséquilibré mettant en jeu de la puissance fluctuante.

On conçoit en effet que la puissance fluctuante correspondant au circuit monophasé alimenté par l'armature secondaire B se retrouve, aux pertes près, dans le fonctionnement de l'armature triphasée A du primaire du compensateur.

Or, par réglage de la valeur de la self-inductance Z d'une part et de la position de l'armature secondaire B par rapport à celle A du primaire d'autre part, il est possible d'obtenir une puissance fluctuante capable de



compenser celle qui apparaît sur le réseau alimentant le primaire. Ce réseau fonctionne alors en régime équilibré.

En d'autres termes, l'utilisation du compensateur ci-dessus décrit permet de superposer au système de courants triphasés déséquilibrés fourni par le réseau, par suite de la charge dissymétrique qui lui est imposée, un deuxième système triphasé déséquilibré présentant une composante inverse de même module que celle du premier, mais en opposition de phase avec celle-ci.

L'emploi du compensateur apparaît particulièrement intéressant lorsqu'on désire alimenter, à partir d'une ligne triphasée à laquelle on veut conserver un régime équilibré, un récepteur monophasé.

Les propriétés du compensateur proposé, ont été vérifiées en utilisant un transformateur à champ tournant triphasé de spécifications suivantes : primaire 220 V entre phases, puissance apparente : 2 600 VA,

secondaire 220 V. Le primaire étant branché sur le réseau triphasé, deux phases du secondaire reliées en série constituaient un enroulement monophasé aux bornes duquel était branchée une self-inductance variable. D'autre part, le réseau triphasé alimentait par deux fils de phase, un circuit monophasé d'impédance variable et de facteur de puissance unité. Les résultats obtenus dans ces conditions sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Circuit monophasé.		Réseau triphasé sans compensateur. — Courant par phase (A).			Réseau triphasé avec compensateur. — Courant par phase (A).		
Tension (V).	Courant I(A).	I1.	I2.	I3.	I1.	I2.	I3.
220	2,65	2,65	0	2,65	3,6	3,6	3,6
219	3,5	3,5	0	3,5	4,4	4,4	4,4
221	4,4	4,4	0	4,4	5,1	5,1	5,1
223	5,7	5,7	0	5.7	6,3	6,3	6,3

Ils montrent l'efficacité du compensateur proposé. On doit enfin noter que si l'impédance variable Z aux bornes de B est constituée par une capacité, le dispositif, tout en permettant d'assurer un régime équilibré du réseau triphasé d'alimentation, améliore le facteur de puissance du circuit monophasé.

(*) Séance du 23 mars 1959.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le calcul du couple du moteur diphasé.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse** et **Pierre Paillère**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs déterminent par une méthode analytique faisant intervenir la théorie des composantes symétriques, les principales grandeurs caractéristiques du fonctionnement des moteurs diphasés, en particulier l'expression du couple de ce type de machine.

Un moteur diphasé peut être considéré comme un cas particulier d'un moteur tétraphasé dont les quatre phases sont alimentées par les tensions déséquilibrées V_1, V_2, V_3, V_4.

Nous pouvons remplacer le système de ces quatre tensions par quatre nouveaux systèmes de tensions V_0, V_b, V_i, V_d définies par la relation

$$(1)\qquad \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & +j & -j \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -j & +j \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_0 \\ V_b \\ V_i \\ V_d \end{bmatrix}$$

et qui constituent respectivement les systèmes homopolaire, bipolaire, inverse et direct (*fig.* 1).

Par raison de symétrie, les couples dus aux systèmes homopolaire et bipolaire sont nuls, de sorte que le couple du moteur tétraphasé se réduit en définitive à

$$(2)\qquad C = C_d + C_i.$$

Or, nous savons que le couple d'une machine d'induction polyphasée alimentée par un système équilibré de tensions, a pour expression

$$(3)\qquad C = \frac{1}{2\pi N}\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 |V|^2 \frac{r_2 g}{r_2^2 + (N_2\omega)^2 g^2}.$$

Dans cette formule :

N, désigne la vitesse de synchronisme en tours par seconde;

$\mathcal{M}/\mathcal{L}_1$, le rapport de la mutuelle inductance à l'inductance cyclique primaire;

$|V|$, le module de la tension par phase;

r_2, la résistance par phase du secondaire;

$N_2\omega$, la réactance des fuites totales ramenées au secondaire;

ω, la pulsation des tensions d'alimentation;

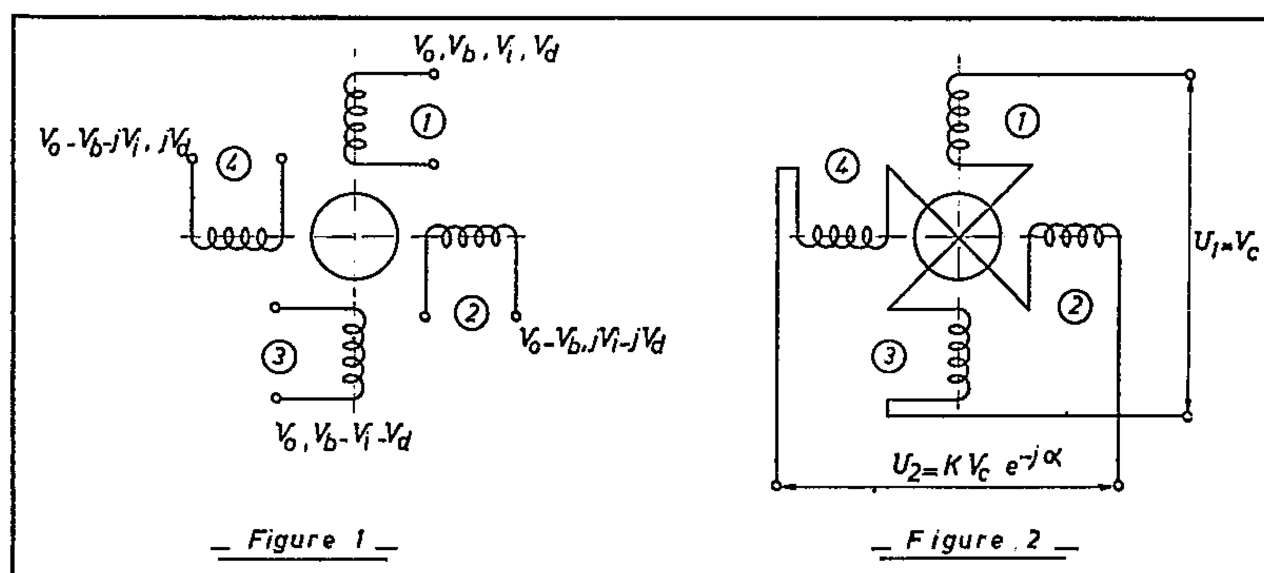
g, le glissement.

Nous en déduisons l'expression du couple du moteur tétraphasé :

$$(4)\qquad C = \frac{r_2}{2\pi N}\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \left\{ \frac{\frac{N-N'}{N}|V_d|^2}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\left(\frac{N-N'}{N}\right)^2} - \frac{\frac{N+N'}{N}|V_i|^2}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\frac{N+N'}{N}} \right\}.$$

Conformément à la figure 2, nous pouvons dire qu'un moteur diphasé est équivalent à un moteur tétraphasé pour lequel on peut poser

$$V_3 = -V_1, \qquad V_4 = -V_2.$$



— Figure 1 — — Figure 2 —

Dans ces conditions,

$$V_0 = 0, \qquad V_b = 0, \qquad V_d = \frac{1}{2}(V_1 + jV_2), \qquad V_i = \frac{1}{2}(V_1 - jV_2)$$

et en posant

$$V_1 = \frac{V_c}{2} = \frac{U_1}{2}, \qquad V_2 = K\frac{V_c}{2}e^{-j\alpha} = \frac{U_2}{2},$$

on obtient alors l'expression générale du couple du moteur diphasé :

$$(5) \qquad C = \frac{r_2}{32\pi N}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \left\{ \frac{\left[|U_1|^2 + |U_2|^2 + 2|U_1|.|U_2|\sin\alpha\right]\dfrac{N-N'}{N}}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\left(\dfrac{N-N'}{N}\right)^2} - \frac{\left[|U_1|^2 + |U_2|^2 - 2|U_1|.|U_2|\sin\alpha\right]\dfrac{N+N'}{N}}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\left(\dfrac{N+N'}{N}\right)^2} \right\}.$$

D'où l'on déduit la valeur du couple au démarrage :

$$C_D = \frac{r_2}{8\pi N}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{|U_1|\,|U_2|\sin\alpha}{r_2^2 + (N_2\omega)^2} \qquad \left(\text{maximum pour } \alpha = \frac{\pi}{2}\right).$$

Dans le cas de moteurs diphasés d'asservissement nous faisons l'hypothèse toujours vérifiée dans la pratique que

$$\frac{N_2\omega}{r_2} \ll 1, \qquad \alpha = \frac{\pi}{2}.$$

Alors

$$C = \frac{1}{16\pi N}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{|V_c|^2}{r_2}\left[2K - (1+K^2)\frac{N'}{N}\right],$$

soit en posant

$$\Gamma = \frac{1}{32\pi N}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{|V_c|^2}{r_2},$$

$$C = 2\Gamma\left[2K - (1+K^2)\frac{N'}{N}\right].$$

Dans ces conditions, l'équation différentielle régissant le fonctionnement du moteur a pour expression

$$J\frac{d^2\theta}{dt^2}+\left[A+\frac{\Gamma(1+K^2)}{\pi N}\right]\frac{d\theta}{dt}=4\Gamma K.$$

Le frottement visqueux du moteur est donc une fonction du carré de la grandeur de commande K.

La méthode que nous venons d'exposer est absolument générale et applicable à tous les types de moteurs à phases multiples, à la seule condition de se placer dans l'hypothèse d'enroulements présentant tous la même impédance. Dans cette dernière condition, la théorie exposée s'applique rigoureusement. Certains constructeurs fabriquent cependant des moteurs d'asservissement dont les impédances des enroulements statoriques sont très différentes. La méthode de calcul exposée ne peut alors être étendue à ce type de machines et il deviendrait alors nécessaire, de faire intervenir les applications de la théorie des composantes symétriques au cas des réseaux de constitution dissymétrique.

(*) Séance du 6 avril 1959.

PHOTOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE. — *Quelques résultats obtenus avec la photographie électronique par comptage des traces d'électrons.* Note de MM. André Lallemand, Maurice Duchesne, Lazare Goldzahl, Jean Duflo et Jean Banaigs, présentée par M. André Danjon.

Par comptage des traces d'électrons la photographie électronique permet un gain en sensibilité de l'ordre de 10 000 par rapport à la photographie classique sur plaque 103-o Kodak.

L'un de nous a proposé, pour enregistrer une image photographique, de remplacer l'action directe des photons sur l'émulsion photographique par l'action, après accélération, des photoélectrons libérés par effet photoélectrique (1).

Cette méthode a été développée et utilisée en Astronomie (2). Au cours de ces expériences la durée du temps de pose était de quelques minutes à une demi-heure et le gain en sensibilité, par rapport aux meilleures plaques photographiques, était de 50 à 100. La détection de l'image électronique, enregistrée sur émulsion particulièrement sensible aux électrons, était faite par évaluation ou mesure de la densité.

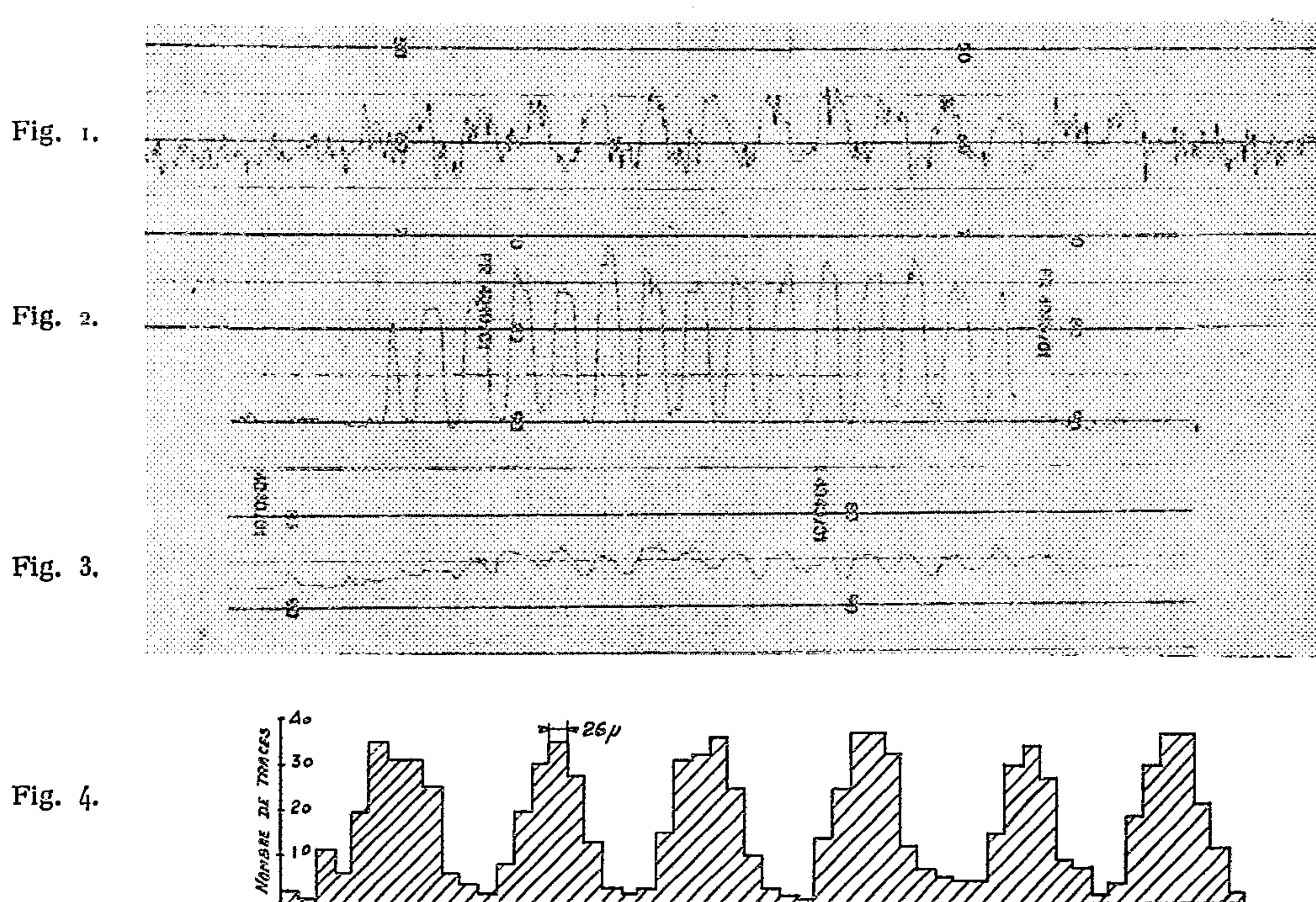
Un photoélectron accéléré par une différence de potentiel suffisante produit dans certaines plaques nucléaires (Ilford G5 ou NT2A Kodak par exemple) une trace qui, avec un grossissement convenable, est parfaitement reconnaissable. Il nous est donc apparu qu'il devait être possible par comptage des traces d'électrons de détecter l'image électronique fournie par un flux de lumière très faible.

Cette méthode, applicable seulement si le nombre de photoélectrons n'est pas trop grand, est limitée par le voile (ou ensemble des grains développés en dehors des trajectoires), par les traces de particules déjà existantes dans l'émulsion et pouvant être confondues avec celles des photoélectrons, et, par le fait que la couche photoélectrique, même dans l'obscurité et à très basse température, émet spontanément des électrons. Une plaque trop vieille ou soumise à un flux d'électrons parasites pendant une durée trop longue, 30 mn par exemple, ne permet pas de détecter par cette méthode des très faibles flux lumineux. Par contre, pour des temps de pose de courte durée, et avec des plaques récemment coulées, la méthode du comptage permet un gain de sensibilité beaucoup plus grand que celui obtenu par la mesure de la densité. Nous nous somme proposé de déterminer quel était actuellement le gain en sensibilité qu'on pouvait espérer obtenir par cette méthode.

L'appareil utilisé est le même que celui employé en Astronomie (3). On forme l'image d'une mire de Foucault de 200 μ de pas sur la photocathode; la tension d'accélération est de 26 kV; le grandissement électronique est 0,8; l'image électronique est enregistrée sur plaque Ilford G5 pendant

une durée de 1 s et de 1/10e de seconde. Pour évaluer le gain obtenu, la même mire est projetée, dans les mêmes conditions, sur une plaque photographique 103 O Kodak Rochester pendant une pose d'une durée de 100 s. Un écran coloré (Wratten 49 C 4) a été placé devant la source lumineuse de façon à n'utiliser que des photons dont la longueur d'onde se place dans la région du spectre où la plaque photographique est remarquablement sensible.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 1, 2, 3 et 4. La figure 1



représente l'enregistrement de l'image de la mire obtenue directement sur plaque 103 O Kodak; durée de pose 100 s, le spot lumineux du microphotomètre avait une largeur de 18 μ et une hauteur de 750 μ. On voit qu'on enregistre la granulation de la plaque due au voile et que la mire est tout juste détectable dans la partie médiane de l'enregistrement. Les figures 2 et 3 représentent l'enregistrement de l'image de la même mire obtenue électroniquement sur plaque G5; durée des poses 1 s et 1/10e de seconde; dimensions du spot lumineux du microphotomètre : 14 × 750 μ. L'image de la mire est encore détectable avec une pose de 1/10e de seconde. La figure 4 se rapporte au comptage des traces dans une direction perpendiculaire aux traits de la mire pour un temps de pose de 1/10e de seconde; l'ordonnée de chaque tiret horizontal est égale au nombre de traces comprises à l'intérieur d'un rectangle de 26 sur 170 μ, le grand côté étant parallèle aux traits. Le nombre de traces susceptibles d'être interprétées comme dues à des photoélectrons et appartenant en fait au fond parasite

de la plaque est de 6,8 ± 0,8 pour 10 000 μ^2. Ce nombre peut descendre à 1 avec des plaques de fabrication très récente. Le nombre de traces d'électrons correspondant aux parties non éclairées de la photocathode est de 9,7 ± 0,7 pour une même unité d'aire. Nous avons trouvé 77 ± 6 traces pour 10 000 μ^2 dans les parties absorbantes et 9 ± 1 dans les parties transparentes de l'image électronique de la mire.

On peut constater que la méthode du comptage permet de détecter la mire dans d'excellentes conditions, et que le gain, par rapport à l'enregistrement sur plaque photographique classique, est ici supérieur à 1000. Les nombreuses évaluations que nous avons effectuées montrent qu'avec des plaques de fabrication très récente, l'image de la mire est encore détectable avec huit traces d'électrons pour 10 000 μ^2 dans les parties absorbantes de l'image électronique de la mire. Le gain en sensibilité pouvant être obtenu, dans les conditions où nous nous sommes placés, par la méthode du comptage semble donc être de l'ordre de 10 000 par rapport à la plaque 103 O Kodak.

La limite de sensibilité est due à l'impossibilité de retrouver dans le champ du microscope les traces de photoélectrons quand elles sont insuffisamment nombreuses par rapport aux traces parasites. On peut espérer améliorer la méthode du comptage en utilisant une optique électronique de grandissement plus faible que celui employé, par exemple 0,1.

Cette méthode de photographie électronique nous paraît indiquée pour enregistrer la trajectoire d'une particule traversant un scintillateur. Le phénomène lumineux étant produit pendant un temps très court ($\leq 5.10^{-6}$ s) une pose de l'ordre de 10^{-3} s rend négligeable l'émission spontanée de la photocathode et doit permettre la détection de la trajectoire.

(1) A. LALLEMAND, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 243; 203, 1936, p. 990.

(2) A. LALLEMAND et M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305; 238, 1954, p. 335; 240, 1955, p. 1329; 241, 1955, p. 360; 242, 1956, p. 2624; A. LALLEMAND, M. DUCHESNE, CH. FEHRENBACH, G. WLERICK, Mlle M. CHOPINET et R. AUGARDE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342.

(3) A. LALLEMAND, M. DUCHESNE et G. WLERICK, *Symposium sur les récepteurs photoélectriques d'images*, Impérial College, London, 1958.

(*Observatoire de Paris et Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des effets de dispersion sur le déplacement de la fréquence de vibration d'une molécule* X—H *en solution. Application à la molécule* ClH. Note (*) de MM. **Frédéric Schuller**, **Louis Galatry** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On calcule d'abord (A) les constantes numériques relatives à la molécule ClH nécessaires à l'application d'une formule générale obtenue antérieurement. On calcule ensuite (B) des déplacements relatifs de fréquence pour les trois solvants N_2, CCl_4 et C_6H_6, dus à l'effet de dispersion. L'ordre de grandeur obtenu est comparable avec les valeurs expérimentales.

A. L'application de la relation générale obtenue dans une précédente Note [1] pour les abaissements relatifs de fréquence infrarouge en solution réclame la connaissance des coefficients du développement des éléments de matrice $\langle \xi_i^2 \rangle$ et $\langle \zeta_i^2 \rangle$ ($i = 1$ ou 2), des électrons de valence de ClH par rapport à la variation x de la distance internucléaire. Ces coefficients, ainsi que les coefficients analogues pour $\langle \zeta_i \rangle$ et $\langle \zeta_1 \zeta_2 \rangle$ sont définis par

$$\langle \xi^2 \rangle = \alpha' + \beta' x + \gamma' x^2, \qquad \langle \zeta^2 \rangle = \alpha'' + \beta'' x + \gamma'' x^2,$$
$$\langle \zeta \rangle = p + qx, \qquad \langle \zeta_1 \zeta_2 \rangle = s + tx.$$

La liaison Cl—H a été représentée par la fonction d'onde

$$\Psi = p(1)h(2) + h(1)p(2) + \lambda p(1)p(2). \tag{1}$$

p et h sont les orbitales de Slater $3p\sigma$ et $1s$. La constante d'ionicité λ (dont on négligera la variation avec x) a été calculée en ajustant le moment dipolaire calculé avec (1) sur la valeur expérimentale [2]. On a trouvé $\lambda = 1{,}02$. L'emploi de la fonction d'onde (1) et le développement des éléments de matrice conduit au calcul d'un certain nombre d'intégrales qui a été fait à l'aide des coordonnées elliptiques. Nous ne donnerons ici que le résultat de ce calcul :

$$\alpha' = 0{,}7750, \quad \beta' = 0{,}0304, \quad \gamma' = -0{,}0053, \quad p = 0{,}9837, \quad q = 0{,}1754,$$
$$\alpha'' = 3{,}4594, \quad \beta'' = 1{,}2996, \quad \gamma'' = 0{,}2953, \quad s = 0{,}3119, \quad t = 0{,}1037$$

(en unités atomiques).

Pour éprouver ces valeurs, nous avons calculé la polarisabilité et sa dérivée par rapport à x au moyen des relations

$$\alpha_{\parallel} = 8a_0^3(\alpha'' + s - 2p^2)^2, \qquad \alpha_{\perp} = 8a_0^3\alpha'^2,$$
$$\frac{\partial\alpha_{\parallel}}{\partial x} = 16a_0^3(\alpha'' + s - 2p^2)(\beta'' + t - 4pq), \qquad \frac{\partial\alpha_{\perp}}{\partial x} = 16a_0^3\alpha'\beta'.$$

Ceci conduit aux valeurs moyennes suivantes qui sont d'un ordre de grandeur compatible avec les valeurs expérimentales : $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-24}$ cm^3 [exp. : $2{,}6 \cdot 10^{-24}$ cm^3 [3]]; $\partial\alpha/\partial x = 2{,}4 \cdot 10^{-16}$ cm^2 [exp. : $1{,}0 \cdot 10^{-16}$ cm^2 [4]; $1{,}23 \cdot 10^{-16}$ cm^2 [5]].

B. Nous avons appliqué la formule (6) de [1] au cas des solvants N_2, CCl_4 et C_6H_6. Les grandeurs intervenant dans le calcul sont définies comme suit : R_0 est la demi-somme des rayons de Lennard-Jones sauf pour CCl_4 où l'on a retranché 1,7 Å (longueur de la liaison C—Cl) pour tenir compte de l'interaction prépondérante entre ClH et les atomes Cl. On a pris $\mathfrak{N} = 6$ pour N_2, 8 pour CCl_4 et 12 pour C_6H_6. (On peut d'ailleurs constater que $\overline{\Delta\nu/\nu}$ calculé dépend peu de la valeur choisie pour $\mathfrak{N}$.) Le tableau suivant donne les valeurs obtenues. On a porté, à côté du $\overline{\Delta\nu/\nu}$ calculé par (6), le déplacement relatif $(\Delta\nu/\nu)_i$ dû à l'effet d'induction et calculé avec la relation K. B. M. en posant $a = R_0$.

Solvant.	$R_0 . 10^8$ cm [5].	$\frac{n\alpha}{R_0} . 10^{-19}$ cm^{-3}.	$4g + \gamma f$.	$\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu} . 10^4$ (formule (6)).	$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_i . 10^4$.	$\frac{\Delta\nu}{\nu} . 10^4$ (exp.).
N_2	3,5	77,2	1,85	43	2,5	83-104 [6]
CCl_4	2,9	268,0	1,68	136	8,1	190 [7]
C_6H_6	4,28	87,8	1,75	46	2,6	471 [7]

Ce tableau montre que l'effet d'induction est petit devant l'effet expérimental lorsqu'on identifie, comme cela semble être légitime du point de vue moléculaire [8], le rayon a de la relation K. B. M. à la somme des rayons moléculaires.

De plus, contrairement à l'effet d'induction, l'effet de dispersion est de l'ordre de grandeur de l'effet expérimental, à l'exception du solvant C_6H_6 où il y aurait lieu d'envisager une interaction électronique plus spécifique entre le soluté et le solvant.

Il convient de remarquer que E^I et E^{II}, donc $\overline{\Delta\nu/\nu}$, dépendent des différences $\alpha'' - \alpha'$, etc. qui sont d'autant plus grandes que la molécule est anisotrope. Ceci permet qualitativement de prévoir un déplacement plus faible pour les molécules plus isotropes (CO par exemple). Signalons enfin que la relation (6) donne, à cause du facteur $n\alpha$, en première approximation la même proportionnalité en $\varepsilon - 1$, que la relation K. B. M.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) F. SCHULLER et L. GALATRY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1974.

(2) D. Z. ROBINSON, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1022.

(3) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD, *Molecular Theory of gases and liquids*.

(4) E. J. STANSBURY, M. F. CRAWFORD et H. L. WELSH, *Canad. J. phys.*, 31, 1953, p. 954.

(5) R. P. BELL, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 1942, p. 422.

(6) HAÏ VU, Communication personnelle.

(7) M.-L. JOSIEN et G. SOURISSEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 178.

(8) L. GALATRY, *Thèse*, Paris, 1958.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Excitation électronique de molécules polyatomiques dans un jet moléculaire : gaz carbonique et oxyde azoteux.* Note de MM. **Marcel Horani** et **Sydney Leach**, transmise par M. Francis Perrin.

Étude de l'émission spectrale observée dans un jet moléculaire de gaz carbonique ou d'oxyde azoteux excité par un faisceau d'électrons d'énergie connue. Dans le cas de l'oxyde azoteux l'émission est due principalement à la transition $(B)^2\Sigma^{(+)} \rightarrow X^2\Pi$ de l'ion N_2O^+.

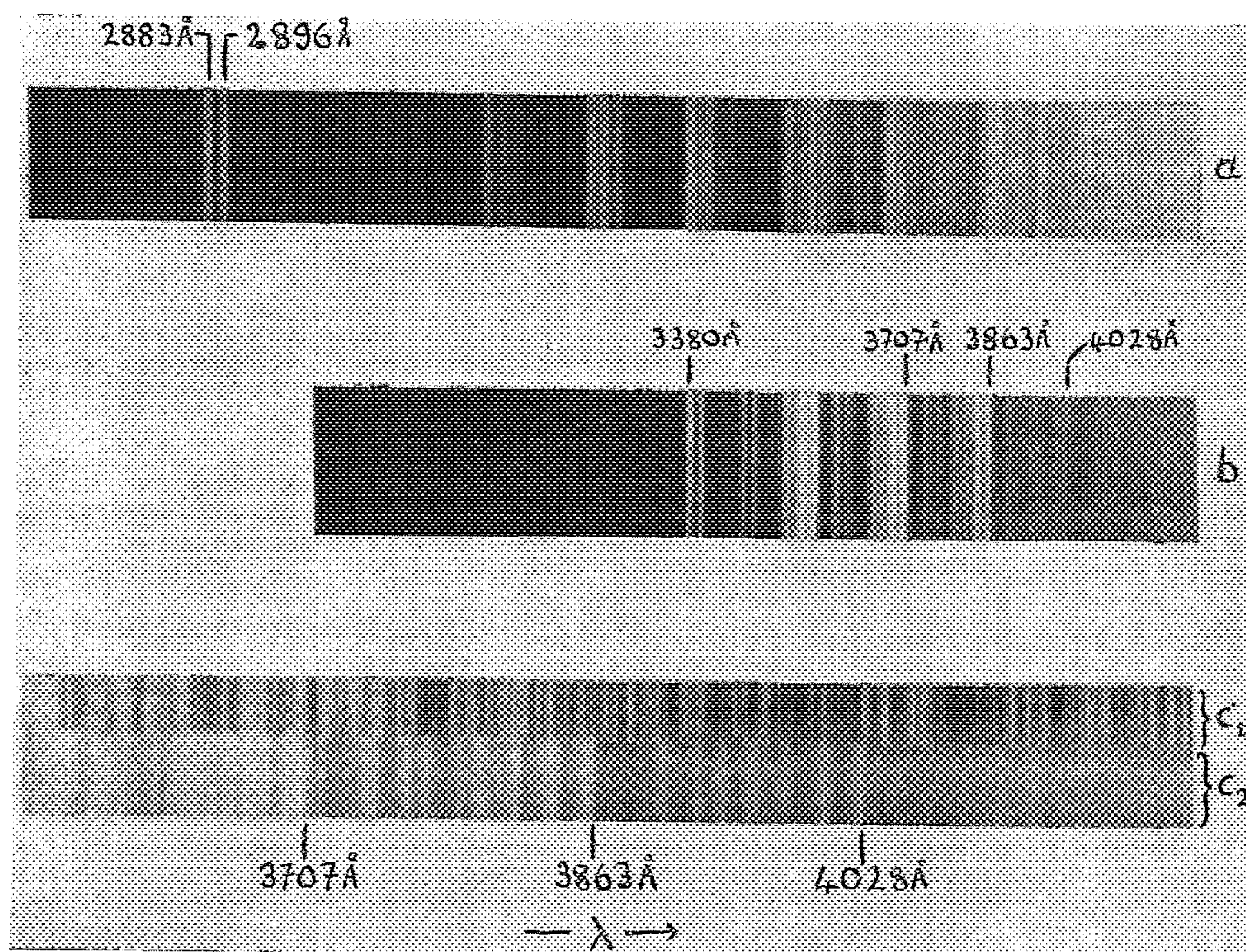
L'étude spectroscopique de collisions inélastiques entre molécules et électrons lents n'a été faite que pour quelques molécules diatomiques (1) : H_2, N_2, N_2^+, CO^+ et O_2^+. Dans le but de compléter ces travaux et de les étendre à d'autres molécules diatomiques ainsi qu'aux molécules polyatomiques, nous avons construit un appareil dans lequel un jet moléculaire est excité par chocs avec un faisceau d'électrons d'énergie connue. Nous comptons étudier ainsi les spectres électroniques, les fonctions d'excitation et d'ionisation ainsi que les potentiels d'excitation et d'ionisation de molécules.

Nos premières expériences ont été faites sur le gaz carbonique et l'oxyde azoteux. Les spectres d'émission obtenus montrent que notre appareil constitue une source spectrale d'un grand intérêt, car les spectres des produits de décomposition sont d'intensité extrêmement faible ou inexistants, contrairement à ce qui se trouve pour des sources utilisées jusqu'à maintenant dans l'étude de ces molécules (2), (3). Les détails techniques concernant cet appareil seront publiés ultérieurement.

Gaz carbonique. — Le CO_2 a été étudié à des énergies électroniques comprises entre 15 et 60 eV. Quelques expériences ont été faites sur l'effet de variation du courant électronique (1 à 70 μA) ainsi que de l'intensité du jet. Nous avons observé une émission lumineuse de coloration bleu pâle dont le spectre a été étudié au moyen d'un spectrographe Hilger E 517 et de plaques photographiques Ilford H.P. 3. Les temps de pose étaient de l'ordre de 30 mn.

On observe les bandes $\lambda\lambda$ 2 883 à 2 896 Å de la transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g$ de CO_2^+ (4) ainsi qu'un système d'une centaine de bandes environ qui s'étendent de λ 2 770 à 4 200 Å (*fig.* 1) dont la plupart sont attribuées par Mzorowski (5) à la transition $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ de CO_2^+. Il faut noter l'absence quasi totale de bandes dues aux produits de décomposition de CO_2 c'est-à-dire CO, CO^+, O_2, O_2^+, C_2. Les états $B^2\Sigma_u^+$ et $A^2\Pi_u$ de CO_2^+ se trouvent à 18,09 et 17,34 eV respectivement au-dessus de l'état fondamental de CO_2. Quand l'énergie d'excitation s'abaisse vers 17 eV, nous observons sur nos clichés une diminution notable et progressive de l'intensité des bandes $\lambda\lambda$ 2 883 et 2 896 Å ainsi que de l'intensité des bandes de la série $A^2\Pi_u$, $v'(\nu_1') > 0$, $X^2\Pi_g$, $v''(\nu_1'')$ par rapport aux bandes de la série $v'(\nu_1') = 0$,

$v''(\nu_1'')$. D'autre part, nous avons remarqué que l'intensité de la bande λ 3 640 Å varie de façon parallèle à celle des bandes de la série $v'(\nu_1') = 0$, $v''(\nu_1'')$. Cette bande n'a pas été identifiée par Mzorowski; son origine reste à éclaircir. L'intensité anormalement grande des bandes $\lambda\lambda$ 2856, 2 863, 2 962, 2 971 et 3 075 Å indique que leur attribution (5) à une série double de niveaux perturbés $v'(\nu_1') = 7\,a$, $v''(\nu_1'')$ et $v'(\nu_1') = 7\,b$, $v''(\nu_1'')$ serait à réviser. Nous comptons faire une étude de l'excitation progressive de CO^+



a. Spectre d'émission de CO_2^+ (Spectrographe Hilger E 517).
b. Spectre d'émission de N_2O^+ (Spectrographe Hilger E 517).
c_1. Spectre de référence : Arc au fer (Spectrographe Hilger E 498).
c_2. Spectre d'émission de N_2O^+ (Spectrographe Hilger E 498).

à plus grande dispersion spectrale afin d'aider l'analyse d'un certain nombre de bandes d'origine mal connue dans le spectre d'émission de CO_2^+.

Oxyde azoteux. — L'excitation de N_2O, molécule isoélectronique avec le CO_2, a été étudiée à 112 et à 225 eV; courants électroniques variant de 80 μA et 2,35 mA. Les spectres d'émission ont été observés dans les mêmes conditions que pour le CO_2, mais en outre avec un spectrographe plus dispersif Hilger E 498 et des plaques photographiques Kodak 0*a*0.

Sur nos clichés nous avons observé un système de 75 bandes qui s'étendent de 3 258 à 4 369 Å et qui se groupent en des doublets dont les composants sont séparés par 130 cm^{-1} environ (*fig.* 1). Ces bandes, que nous appelons bandes-A, possèdent des têtes très nettes et sont souvent dégradées légèrement vers le violet. Dans un travail récent sur l'excitation

de N_2O dans un tube à décharge, Brocklehurst (3) a observé 36 bandes entre λ 4225 et 3380 Å. Nos mesures sur 32 de nos 75 bandes sont en très bon accord avec ses résultats. Brocklehurst a été gêné dans son travail par la présence sur ses clichés de bandes intenses provenant de NO (systèmes β et γ) et de N_2 (systèmes 1er positif et 2e positif), produits de décomposition de N_2O. Sur nos clichés nous observons seulement, comme spectre provenant des produits de décomposition de N_2O, quelques bandes faibles du système NO β. Les bandes-A observées par Brocklehurst ont été attribuées par lui à l'ion N_2O^+ par analogie avec le CO_2^+, car il se trouve que les bandes des deux molécules apparaissent dans des conditions expérimentales analogues.

Nous avons confirmé l'hypothèse de Brocklehurst par une analyse de vibration de la plupart des bandes-A observées (6).

Notre analyse indique que ces bandes sont dues à une transition $(B)^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ de N_2O^+, l'ion étant linéaire dans les deux états électroniques, le niveau $(B)^2\Sigma^+$ se trouvant à $16{,}43 \pm 0{,}01$ eV au-dessus de l'état fondamental de la molécule neutre N_2O.

Remarquons enfin que la cible en verre pyrex, refroidie à 77° K, sur laquelle le jet moléculaire se condense après avoir traversé le faisceau électronique, montre une coloration brune en plus de la couleur blanche de N_2O solide. Ce dépôt brun disparaît en élevant la température. Son origine n'est pas connue mais il semble dû probablement à un radical libre ou à une molécule relativement instable formée par décomposition de N_2O.

(1) Pour les références appropriées, *voir* H. S. W. MASSEY et E. H. S. BURHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford University Press, 1952; *voir* également : *a*. (N_2 et N_2^+), D. T. STEWART, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 404; *b*. (O_2^+), D. T. STEWART et E. GABATHULER, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 287.

(2) S. MZOROWSKI, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 691; *voir* la bibliographie donnée par cet auteur.

(3) B. BROCKLEHURST, *Nature*, 182, 1958, p. 1366.

(4) F. BUESO-SANLLEHI, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 556.

(5) S. MZOROWSKI, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 682.

(6) S. LEACH et M. HORANI, travail à publier.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

RAYONS X. — *Spectres d'absorption* K *des complexes du nickel et du cobalt.* Note de M. **Vincent Collet**, transmise par M. Francis Perrin.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur l'étude par spectroscopie X des complexes des métaux de transition, nous exposons ici une seconde série de résultats relatifs aux spectres d'absorption K de huit composés complexes du nickel et de quatre composés complexes du cobalt.

Les produits étudiés ont été préparés et nous ont été donnés par M. R. S. Nyholm (complexes du nickel) et par Mlle J. Brigando (complexes du cobalt).

La méthode utilisée, basée sur l'emploi d'un spectrographe de Mlle Y. Cauchois, a été décrite dans une Note précédente ([1]).

En plus de l'obtention de la forme de la discontinuité d'absorption K, les problèmes qui nous étaient posés au sujet de ces complexes peuvent se résumer ainsi :

Composés du nickel. — *a.* Le nickel bis-acétylacétone hydraté appartient-il à la famille des composés complexes à configuration octaédrique ?

b. La présence d'un excès de cyanure de potassium dans le composé $K_2 [Ni (CN)_4]$ modifie-t-il l'aspect de la courbe d'absorption de ce composé ?

c. Les perchlorate et chlorure de nickel bis-*o*-phénylène bis-diméthylarsine ont-ils des courbes d'absorption différentes, et présentent-elles un prémaximum d'absorption ?

Ces dernières questions devaient permettre d'apporter des précisions sur le remplissage des bandes 4 *p*.

Composés du cobalt. — Les quatre composés aminés du cobalt qui possèdent des spectres d'absorption optiques analogues et dont les propriétés sont voisines ([2]) ont-ils des spectres d'absorption K différents ?

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

Produits.	K.	K'.	K''.	1re RB.	2e RB.	α.	β.
$[Ni (NH_3)_6] (ClO_4)_2$...	$1483,9_3$	$1483,1_5$	$1482,4_4$	$1482,0_7$	$1481,5_7$	1477,0	146_7
$[Ni (en)_3] (ClO_4)_2$....	$1483,7_3$	$1483,2_6$	$1482,7_6$	$1482,2_4$	$1481,7_1$	1477,4	146_7
$[Ni (ac\text{-}ac)_2] 2H_2O$....	$1484,0_7$	$1483,5_3$	$1482,9_4$	$1482,2_4$	$1481,7_4$	1477,1	146_7
$[Ni (dipy)_3] (ClO_4)_2$...	$1483,9_1$	$1483,3_6$	$1482,8_4$	$1482,2_0$	$1481,6_7$	1477,6	146_7

en, éthylène diamine; ac-ac, acétylacétone; dipy, dipyridyl.

Étude expérimentale. — *Composés du nickel.* — *a.* On a vérifié que le nickel bis-acétylacétone constituant l'écran absorbant était hydraté et se présentait sous l'aspect de la phase stable à basse température. Cette vérification a été effectuée par examen du spectre infrarouge d'une part, et par examen du spectre de diffraction X d'autre part. Les raies de diffraction X (diagramme de poudre, méthode Debye-Scherrer) de notre échantillon coïncidaient bien avec celles données par Shibata ([3]) pour ce composé sous cet état.

La forme de la courbe d'absorption K des quatre composés dont les formules sont données dans le tableau (colonne 1) est analogue, à savoir une chute principale de l'intensité transmise en trois temps (marqués K, K′ et K″) suivie d'une faible raie blanche double (maximums d'absorption marqués 1re RB et 2e RB) et de deux structures plus lointaines (marquées α et β).

La localisation des détails de ces courbes repérés grâce à des raies de références ($Zn K\alpha_1 K\alpha_2$, $Ta L\alpha_1 L\alpha_2$) [4], figure dans le tableau. Toutes les valeurs y sont données en unités X (U. X.).

L'analogie de forme et de position de la discontinuité d'absorption K de ces quatre composés, dont le premier a la structure octaédrique [données cristallographiques : R. W. G. Wyckoff [5]; données magnétiques : J. Owen [6] et J. H. Van Vleck [7]] suggère qu'il peut en être de même pour les derniers. L'absence d'une forte préabsorption $4p$ écarte l'hypothèse d'une structure tétraédrique pour le nickel bis-acétylacétone hydraté. G. Maki [8] est arrivée à la même conclusion par l'étude des transitions électroniques du spectre optique de ce dernier composé.

Notre étude confirme et précise les données de Kauer [9] relatives à $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ et $[Ni(en)_3]Cl_2$ ainsi que celles de Cotton et Hanson [12] relatives à $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ et $[Ni(en)_3](NO_3)_2$ qui ont trouvé pour ces composés, légèrement différents de ceux que nous avons étudiés le double maximum d'absorption (marqué par nous, 1e R. B. et 2e R. B.) et le premier accident dans la chute de l'intensité transmise (noté par nous K). Ce dernier accident est interprété par Kauer [9] comme dû à des transitions vers des lacunes résiduelles de l'orbitale $4\,p$. La méthode photographique que nous avons utilisée, bien que délicate, serait donc supérieure à la méthode utilisant des compteurs en ce qui concerne la mise en évidence des faibles détails, tels la variation de la pente dans la chute de l'intensité transmise. En effet, ces détails peuvent ne pas apparaître sur une courbe obtenue point par point.

b. L'excès de cyanure de potassium ne modifie pas la courbe d'absorption K du composé $K_2[Ni(CN)_4]$. En effet, nous avons établi avec précision la courbe de ce composé et nous avons trouvé en plus du fort prémaximum (à 4 eV) donné par Kauer [9] et Hanson, Flynt et Dowdey [10], le faible accident vers 12 eV signalé seulement par Kauer [9] et encore non interprété (le zéro des énergies étant le point d'inflexion de la courbe d'absorption du nickel métal).

c. La réponse aux problèmes posés relatifs au perchlorate et au chlorure de nickel bis-*o*-phénylène bis-diméthylarsine est la suivante : analogie des courbes des deux composés et préabsorption pour les deux composés. Ces derniers résultats étant moins bien établis que les précédents, en effet, dans ces composés complexes l'absorption due aux autres atomes n'est plus négligeable et masque partiellement les détails de la courbe d'absorp-

tion du métal. Ceci a déjà été remarqué par G. Mitchell et W. W. Beeman ([11]) pour d'autres composés.

Composés du cobalt. — Les composés $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(en)_3]Cl_3$, $[Co(dien)_2]Cl_3$, $2H_2O$ et $[Co(NH_3)_4(CH_3NH_2)_2]Cl_3$ où en = éthylène-diamine et dien = bis-diéthylènetriamine, possèdent tous une courbe d'absorption du même type que celle du composé $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$. Ce résultat est en bon accord avec les données relatives aux spectres d'absorption K des composés $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, étudié par Kauer ([9]) et $[Co(en)_3]Cl_3$, étudié par Cotton et Hanson ([12]), ainsi qu'avec les données résultant du travail de Mlle Brigando ([2]).

([1]) V. Collet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1314.
([2]) J. Brigando, *Thèse*, Paris, 1956.
([3]) S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30, 1957, p. 842.
([4]) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Tables des Constantes et Données numériques : Longueurs d'ondes des émissions* X *et des discontinuités d'absorption* X, Paris, 1947.
([5]) R. W. G. Wyckoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1239.
([6]) J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, 213, 1952, p. 459.
([7]) J. H. Van Vleck, *Magnetic and Electric Susceptibilities*, London, 1932, p. 282 et 301.
([8]) G. Maki, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 162.
([9]) E. Kauer, *Z. Phys. Chem.*, 6, 1956, p. 105.
([10]) H. P. Hanson, W. E. Flynt et J. E. Dowdey, *Rev. Scient. Instr.*, 29, 1958, p. 1107.
([11]) G. Mitchell et W. W. Beeman, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1298.
([12]) F. A. Cotton et H. P. Hanson, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1758.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale d'un circuit de coïncidences rapides aux basses énergies.* Note de MM. **Serge Gorodetzky, Robert Manquenouille, Raymond Richert** et **Jacques Lefort**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'utilisation d'un circuit de coïncidences rapides à pouvoir de résolution élevé ([1]), équipé de photomultiplicateurs, pour la mesure de vies moyennes de niveaux nucléaires excités, nécessite parfois la connaissance de la sensibilité de ce circuit.

En effet, si les fluctuations du temps de transit dans les photomultiplicateurs peuvent être négligées, la formule de Post et Schiff ([2])

$$\bar{t}_n = \frac{n\theta}{n_0}\left[1 + \frac{n+1}{2n_0} + \ldots\right]$$

permet, si n est connu, le calcul du temps moyen d'apparition $\bar{t}_n$ du $n^{\text{ième}}$ photoélectron, à partir du début de l'excitation du scintillateur. Ce délai est dû à la nature statistique de la production des photons lumineux et de leur conversion en photoélectrons à la photocathode du photomultiplicateur.

Symboles : θ, vie moyenne de désexcitation du scintillateur; n_0, nombre total de photoélectrons produits dans la scintillation; n, seuil du circuit électronique exprimé en nombre de photoélectrons.

Cette relation semble être satisfaite pour des radiations (ou des électrons de recul) de faible énergie détectées dans un cristal d'iodure de sodium ($\theta = 250$ mμ s).

Afin de nous en assurer, nous avons étudié les courbes de coïncidences différées obtenues avec le sélecteur à coïncidences rapides, à l'aide d'une source de ^{60}Co. Pour l'un des compteurs, comprenant un photomultiplicateur type RCA 6810 et un scintillateur rapide (plastique NE 102), les impulsions les plus grandes étaient sélectionnées; pour ce compteur $\bar{t}_n$ est faible (0,20 mμs) et a été déterminé séparément. L'autre compteur, équipé d'un cristal NaI (Tl), était associé à un analyseur à fenêtre étroite permettant de sélectionner les impulsions correspondant à des électrons de recul d'énergie 35, 53, 84, 142 et 290 keV. Les courbes de résolution tendant vers zéro comme exp $-(t/\bar{t}_n)$ ([3]), $\bar{t}_n$ a pu être déterminé comme une vie moyenne, par la pente de la courbe tracée en coordonnées semi-logarithmiques.

Les valeurs trouvées (*fig.* 1) suivent une loi sensiblement linéaire en coordonnées logarithmiques, comme le suggère la formule de Post et Schiff lorsque n_0 est beaucoup plus grand que n :

$$\log \bar{t}_n = \log\frac{n\theta}{k} - \log E \qquad (\text{où } n_0 = kE).$$

Les résultats de la figure 1 donnent $n/k \sim 0,5$ keV. Compte tenu de la sensibilité de la photocathode du photomultiplicateur 6810 et du spectre d'émission du cristal NaI, la valeur $k = 2$ paraît raisonnable. On peut alors en déduire que $n = 1$ environ, c'est-à-dire que le circuit de coïncidences est sensible au signal produit par le premier photoélectron créé à la photocathode du photomultiplicateur.

L'utilisation de la méthode de comparaison pour la mesure des vies moyennes ([4]) suppose que les contributions expérimentales au déplacement du centre de gravité de la courbe de résolution retardée par rapport à celui de la courbe prompte, soient négligeables. Ceci est rigoureusement réalisé si les sélections d'énergie effectuées dans les deux cas sont identiques.

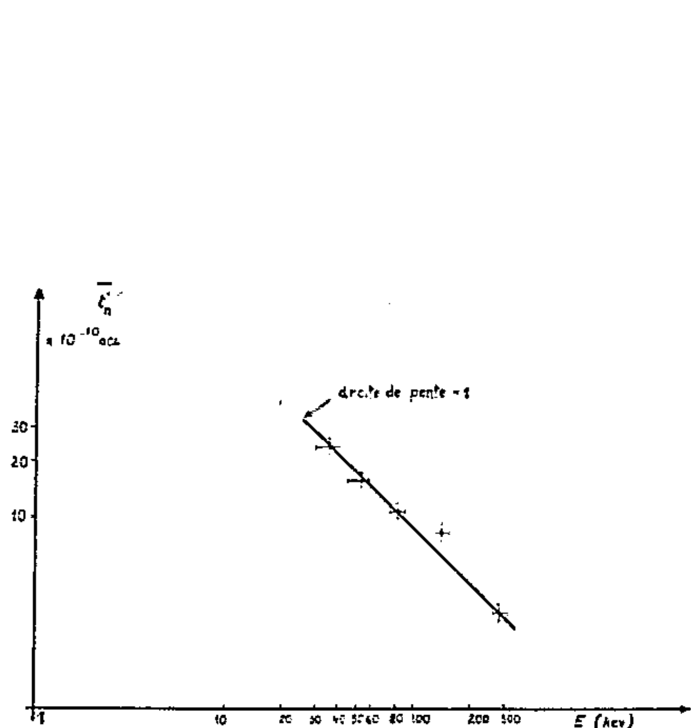


Fig. 1.

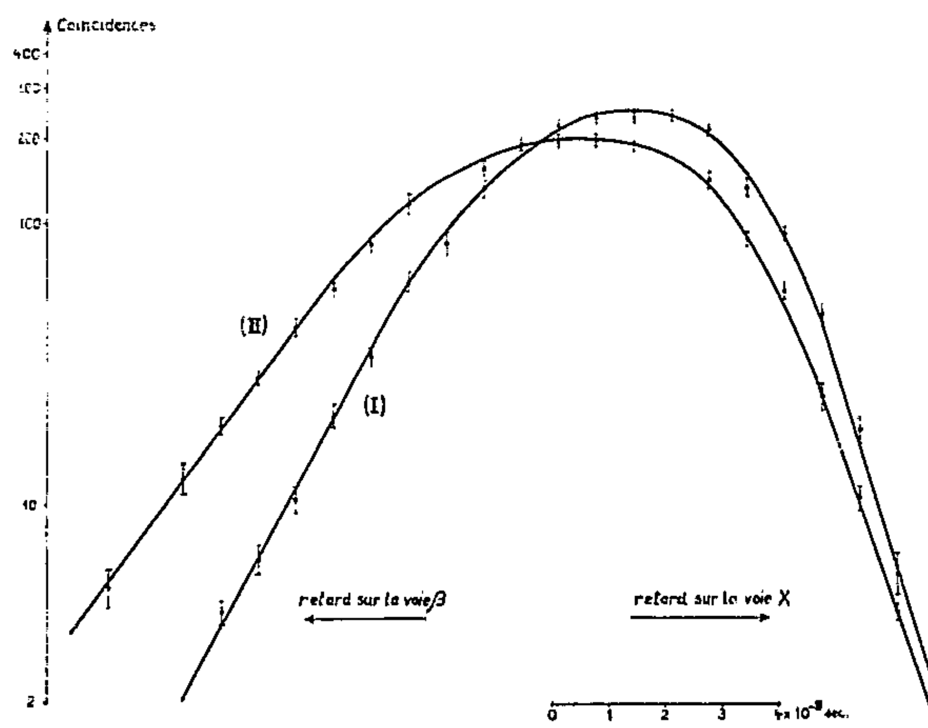


Fig. 2.

Fig. 1.
Seuil du circuit électronique.

Fig. 2.
Courbes de résolution.

(I) entre les rayonnements $\gamma - \gamma$ d'annihilation dans ^{22}Na;
(II) entre les rayonnements β — X ($\sim$ 53 keV) dans ^{170}Yb.
Les deux courbes sont normalisées à la même aire.
Le déplacement du centre de gravité donne la valeur $T_{1/2} = (16 \pm 2).10^{-10}$ s pour la vie moyenne de l'état excité à 84 keV de ^{170}Yb.

Le plus souvent, il existe des différences d'énergie très sensibles entre les radiations émises par les deux sources qu'on compare. Il est néanmoins possible d'assurer une parfaite égalisation des énergies en utilisant des fenêtres très étroites. La vie moyenne de désexcitation du scintillateur étant indépendante de l'énergie détectée et — évidemment — du nombre de photons utilisés, l'interposition d'un filtre ([5]) entre le scintillateur et le photomultiplicateur qui détecte les énergies d'excitation les plus élevées, en permettant de rendre les spectres des hauteurs d'impulsions sensiblement similaires, facilite la sélection d'énergie. Dans les conditions ci-dessus, les fluctuations de temps instrumentales sont alors les mêmes

lorsqu'on relève les deux courbes de résolution et le déplacement observé n'est dû qu'à la vie moyenne du niveau nucléaire étudié.

On peut aussi sélectionner certaines parties des spectres qui sont suffisamment analogues. Mais très souvent dans ce cas, l'égalisation n'est pas parfaite, et la connaissance de la relation entre $\bar{t}_n$ et E permet, de calculer la correction à appliquer à la mesure. Ceci est illustré par les mesures suivantes faites avec ^{170}Yb. Une source de ^{60}Co a été utilisée comme source prompte.

Dans une première expérience nous avons relevé la courbe de coïncidences différées entre le rayonnement γ de 84 keV, dont l'énergie était définie à $\pm$ 10 % près et une portion du spectre β. La période du niveau de 84 keV a été mesurée directement par la pente de la courbe de résolution

$$T_{\frac{1}{2}} = (16,3 \pm 1).10^{-10} \text{ s.}$$

Dans une seconde expérience (*fig.* 2) le rayonnement X de $\sim$53 keV associé à l'émission γ, a été sélectionné avec une précision de $\pm$ 15 % près La valeur de la période a été calculée par la méthode du déplacement du centre de gravité. Le résultat brut a donné la valeur $T_{1/2} = 17.10^{-10}$ s. En tenant compte de l'égalisation non parfaite des spectres γ, une petite correction doit être faite et donne

$$T_{\frac{1}{2}} = (16 \pm 2).10^{-10} \text{ s.}$$

Les deux résultats sont en accord avec les valeurs publiées antérieurement ([6]).

(1) S. GORODETZKY et A. KNIPPER, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 83; A. KNIPPER, *Thèse*, Strasbourg, 1958.

(2) R. F. POST et L. I. SCHIFF, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 1113.

(3) L. DICK et coll., *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1880.

(4) Z. BAY, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 419.

(5) Z. BAY, U. R. HENRI et F. MC LERNON, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 561; E. YE. BERLOVICH et coll., *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 672.

(6) R. L. GRAHAM, J. L. WOLFSON et E. BELL, *Canad. J. Phys.*, 30, 1952, p. 459; H. DE WAARD et T. R. GERHOLM, *Nuclear Physics*, 1, 1956, p. 289.

CATALYSEURS. — *Sur l'alcalinité des eaux de lavage du nickel de Raney.* Note (*) de M. **Yves Armand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcalinité des eaux de lavage du nickel de Raney préparé par attaque acide d'un alliage Ni-Mg est principalement due à l'action du magnésium sur l'eau, l'influence du nickel étant négligeable.

Le but de ce travail était de vérifier si l'alcalinité des eaux de lavage des nickels de Raney était due à une réaction du nickel sur l'eau ou à de la soude retenue dans le catalyseur. Pour éliminer l'alcalinité attribuable à la soude nous avons utilisé, pour préparer le catalyseur, la méthode de Pattison et Digering [1] qui consiste à attaquer par l'acide acétique un alliage Ni-Mg.

Des mesures effectuées sur les eaux de lavage laissent apparaître une forte alcalinité, après élimination de l'acide, comme le montre la courbe $pH = f(n)$, n étant le nombre de lavages. Cette courbe a été tracée dans les conditions suivantes : après attaque de 50 g d'alliage Ni-Mg par l'acide acétique, des lavages successifs (avec 300 ml d'eau) sont réalisés sous atmosphère d'argon pour éviter la contamination par le CO_2 de l'air qui rendrait les mesures absolument irréproductibles.

Après 15 lavages l'acide est éliminé et le pH se stabilise aux environs de $10,45 \pm 0,1$. Cette valeur correspond précisément aux valeurs des pH calculées à partir des produits de solubilité de $Mg(OH)_2$ et de $Ni(OH)_2$:

pour $Mg(OH)_2$:

$$[Mg^{++}].[OH^-]^2 = 1,2.10^{-11}, \qquad [OH^-] = 10^{-3,54}, \qquad pH = 10,46;$$

pour $Ni(OH)_2$: solubilité en g/l = 13.10^{-3}; pour cet hydroxyde peu soluble la dissociation est à peu près complète, ce qui permet d'obtenir

$$[OH^-] = 10^{-3,55}, \qquad pH = 10,45.$$

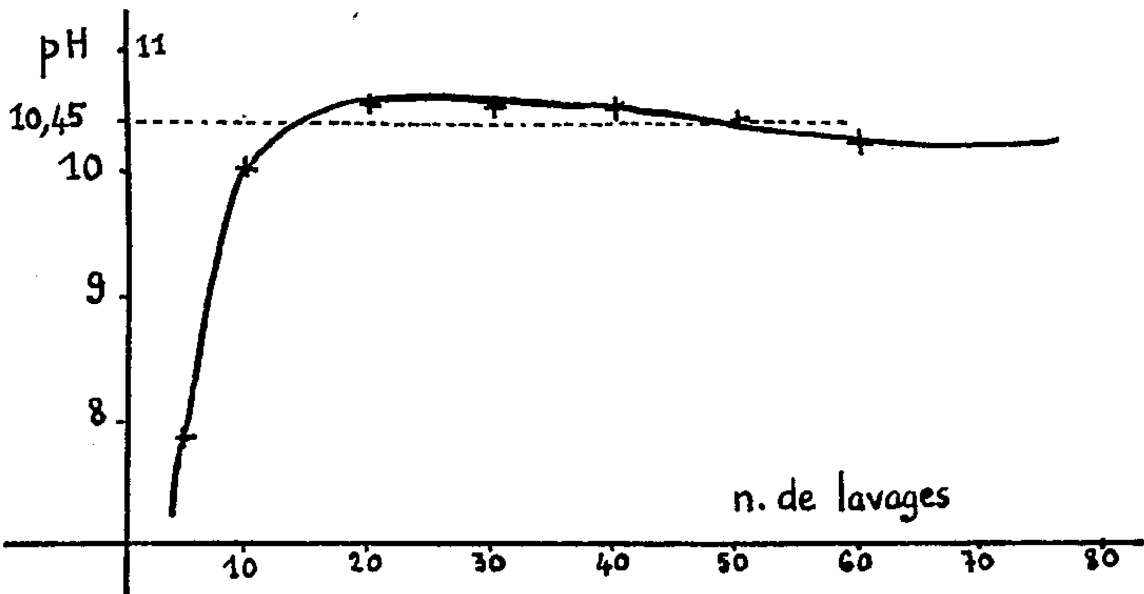
Les pH de solutions saturées de $Mg(OH)_2$ et de $Ni(OH)_2$ sont donc identiques et, pour déterminer auquel de ces hydroxydes était due l'alcalinité des eaux de lavage, une analyse de celles-ci s'est avérée nécessaire. La concentration du nickel et du magnésium dans ces eaux étant de l'ordre de quelques microgrammes par millilitre, nous avons eu recours, pour doser ces éléments, aux méthodes colorimétriques suivantes :

Pour le nickel, méthode colorimétrique à la diméthylglyoxime nickélique [2]; les mesures sont effectuées à la longueur d'onde de 442,5 mμ, 7 mn après addition du réactif; la présence du magnésium ne contrarie pas le dosage.

Pour le magnésium : méthode colorimétrique au jaune Thiazole [3], en présence d'amidon et de sulfate de calcium; les mesures sont effectuées à la longueur d'onde de 530 mμ, après 2 h d'attente pour permettre la stabi-

lisation de la coloration du colloïde; la présence du nickel ne devient gênante qu'à partir de la concentration de 0,1 μg/ml.

A partir de la concentration C (en μg/ml) du nickel et du magnésium dans les eaux de lavage, et en supposant que les hydroxydes de Ni et de Mg sont complètement dissociés — ce qui est le cas vu les faibles concentrations —,



on calcule facilement la concentration en ions OH^- et, par suite, le pH imputable à chacun de ces hydroxydes; par exemple, pour le nickel :

$$[OH^-] = 2[Ni^{++}] = \frac{2C}{Ni} \cdot 10^{-3} = 10^{-x}, \qquad pH = 14 - x.$$

Le tableau suivant récapitule les résultats d'une série de mesures :

N° du lavage.	C_{Ni}.	pH_{Ni}.	C_{Mg}.	pH_{Mg}.	pH total calculé.	pH mesuré ±0,1.
20	0,015	7,71	4,28	10,55	Pratiquement égal au pH dû à $Mg(OH)_2$	10,54
30	0,01	7,46	4,36	10,56		10,55
60	0,01	7,46	4,82	10,60		10,42
80	0,012	7,61	4,62	10,58		10,43

L'examen de ce tableau montre que l'alcalinité des eaux de lavage est due presque exclusivement au magnésium restant dans le catalyseur, l'attaque acide terminée; le pH dû au magnésium est en effet égal aux valeurs du pH mesuré, aux erreurs d'expérience près. L'influence du nickel est négligeable, soit que le magnésium plus électropositif le déplace de la solution, soit qu'il réagisse mal sur l'eau : cette dernière hypothèse a été confirmée par une série de mesures effectuées sous argon, après attaque répétée de l'alliage Ni-Mg par l'acide acétique dans le but d'éliminer le plus complètement possible le magnésium restant dans le catalyseur.

Le tableau ci-dessous rassemble cette série de mesures :

N° du lavage.	C_{Ni}.	pH_{Ni}.	C_{Mg}.	pH_{Mg}.	pH mesuré.
25	0,03	8,01	3,6	10,47	10,47
35	0,04	8,13	3,4	10,45	10,46
55	0,05	8,19	3,2	10,42	10,38
65	0,59	9,3	Indéterminable en raison de la concentration trop forte du nickel		10,13
75	0,6	9,31			10,03

A partir du 60e lavage, l'élimination du magnésium provoque une baisse sensible du pH mesuré; le pH dû au nickel prend alors de plus en plus d'importance mais la valeur de 10,45, qui correspond — nous l'avons dit — au pH d'une solution saturée d'hydroxyde de nickel n'est pas atteinte, ce qui prouve bien que la réaction du nickel sur l'eau est lente et difficile.

Cette réaction n'a d'ailleurs que peu d'importance puisque les catalyseurs habituellement employés pour les hydrogénations, lavés seulement une trentaine de fois, renferment toujours une quantité importante de magnésium dont l'élimination totale est impossible : des analyses du magnésium — sous forme d'oxinate —, effectuées sur ces catalyseurs après élimination électrolytique du nickel sur cathode de mercure, montrent que dans 25 g il reste 0,4 g de magnésium environ; la valeur du produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ permet de calculer qu'il s'élimine 1 mg environ de Mg pour 300 ml d'eau; il ne faudrait donc pas moins de 400 lavages pour éliminer complètement le magnésium restant dans le catalyseur.

(*) Séance du 1er avril 1959.

(1) J. N. Pattison et Ed. F. Digering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 5756.

(2) *Cf.* Charlot, *Dosages colorimétriques*, Masson, Paris.

(3) Ludwig et Johnson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 1942, p. 895.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la substitution d'ions* V^{3+} *aux ions* Al^{3+} *dans le chrysobéryl.* Note (*) de MM. **Gabriel Sarazin** et **Hubert Forestier**, présentée par M. René Perrin.

Nous avons étudié l'influence de la substitution d'ions V^{3+} aux ions Al^{3+} respectivement sur les dimensions de la maille et sur la dureté du chrysobéryl. 70 % environ des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions V^{3+}. Les dimensions de la maille orthorhombique augmentent. La dureté moyenne décroît de 1600 à 1080 kg/mm².

Une partie des ions Al^{3+} du chrysobéryl peut être remplacée par des ions trivalents, tout en gardant la même structure ([1]). En vue d'étudier l'influence d'une telle substitution sur la dureté du chrysobéryl, nous avons substitué des ions V^{3+} aux ions Al^{3+}. La différence des rayons ioniques entre Al^{3+} (0,57 Å) et V^{3+}(0,65 Å) entraîne une déformation de la maille du chrysobéryl ainsi qu'une diminution de sa dureté.

Nous avons préparé l'oxyde de vanadium trivalent par réduction, au moyen de l'hydrogène, de l'oxyde pentavalent ([2]). La préparation des produits étudiés a été effectuée dans l'ordre suivant :

— mélange des oxydes en quantités convenables;

— frittage à 1200° C des mélanges comprimés pour combiner l'oxyde de beryllium à l'alumine, et éviter ainsi une volatilisation de BeO au cours de la fusion;

— fusion rapide, dans un four à résistor de tungstène ([3]), du produit fritté;

— trempe à partir d'une température de 1700° C.

Nous avons déterminé les dimensions de la maille au moyen de clichés de poudre effectués à l'aide d'une chambre P. M. de Wolff ([4]) associée à un monochromateur Guinier. Pour calculer les paramètres, nous n'avons considéré que les valeurs des distances réticulaires relatives aux plans donnant les raies de diffraction les plus intenses : (110), (130), (022), (131), (122). Nous avons obtenu, pour dimensions de la maille orthorhombique, les valeurs suivantes :

% $\frac{V^{+++}}{Al^{+++}+V^{+++}}$.	0.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	33.	40.	50.	C6.	80.
a A.......	4,43	4,44	4,44	4,45	4,46	4,46	4,47	4,47	4,48	4,49	4,51	4,53
b B.......	9,41	9,45	9,48	9,51	9,55	9,58	5,61	9,63	9,68	9,74	9,84	9,81
c C.......	5,48	5,49	5,50	5,52	5,53	5,54	5,55	5,56	5,58	5,61	5,65	5,67

Ces valeurs sont déterminées à 0,02 % près. Pour 80 %, le cliché de rayons X nous indique la présence d'une seconde phase.

La figure 1 montre que :

1° les variations des paramètres de la maille orthorhombique sont linéaires;

2° le maximum de quantité d'ions V^{3+} que nous pouvons substituer aux ions Al^{3+} dans le chrysobéryl est d'environ 70 % à 1700° C.

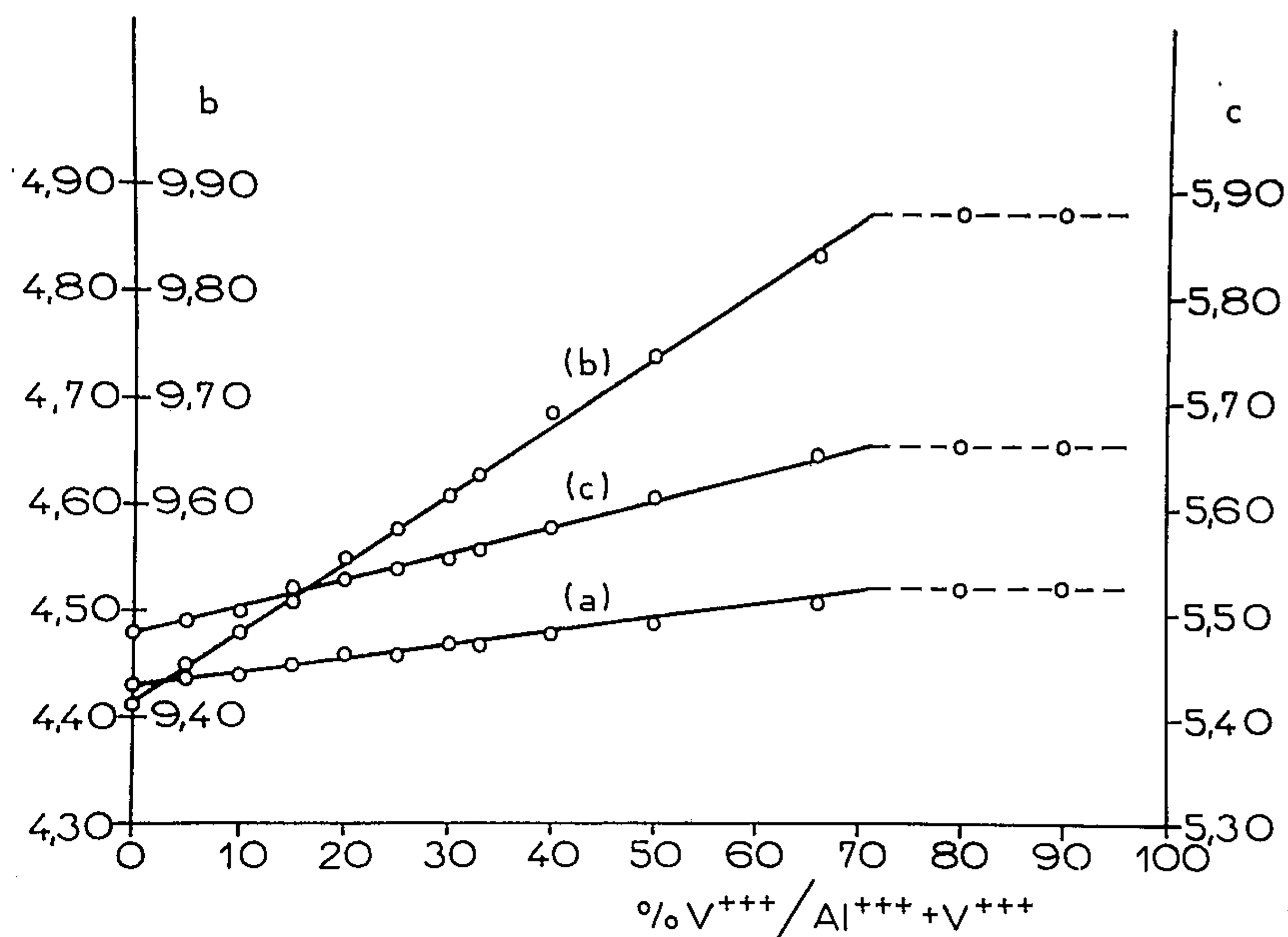


Fig. 1.

Les mesures de dureté ont été effectuées à l'aide d'un microscléromètre équipé d'un diamant Knoop. Nous avons opéré avec une charge de 500 g appliquée pendant une durée de 20 s. Les résultats représentés sur la

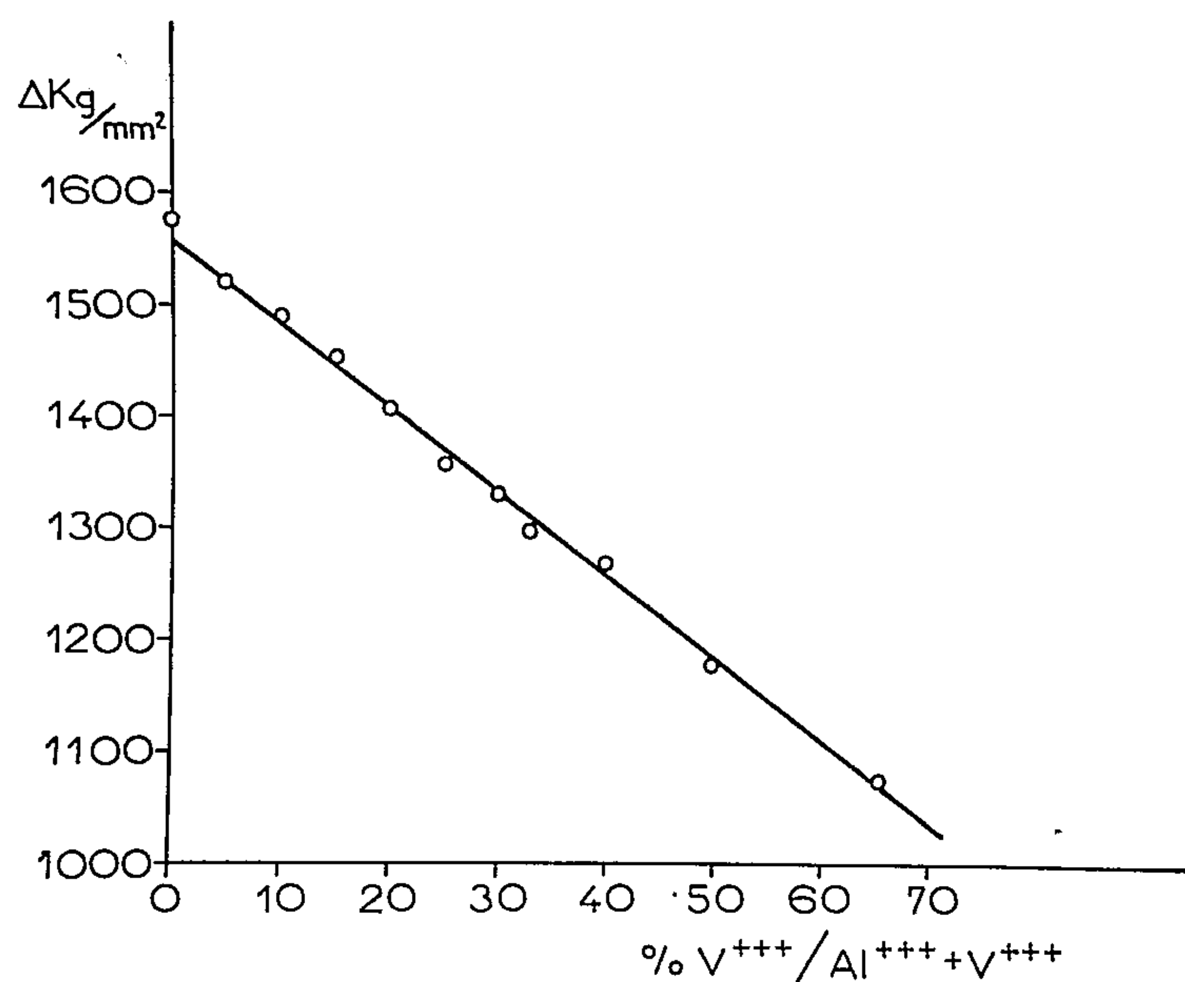


Fig. 2.

figure 2 sont la moyenne d'une trentaine de mesures effectuées avec des orientations différentes. Ces résultats conduisent aux conclusions sui-

vantes : dans le chrysobéryl, la substitution des ions V^{+++} aux ions Al^{+++} est possible sur une large échelle de concentration. Mais la dureté du chrysobéryl est abaissée par cette substitution; cet abaissement découle pour une large part de l'augmentation du rayon de l'ion V^{+++} par rapport à l'ion Al^{+++} qui entraîne un accroissement des dimensions de la maille.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) LEIV. G. JESSING, TOLLEG LARSSON et HAVALD MAJOR, *Norsk Geologist Tidsskrift*, 22, nos 1-2, 1942, p. 92-99.

(2) G. H. B. LOWELL, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 50, n° 8, 1951, p. 315-327.

(3) H. FORESTIER, A. MANGIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1200-1202.

(4) P. M. DE WOLFF, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 207-211.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la nature de l'atmosphère sur la décomposition thermique des oxalates de fer, cobalt et nickel.* Note de MM. **André Boullé** et **Jean-Louis Dorémieux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la décomposition thermique des oxalates de fer, cobalt et nickel dans le vide et en présence de différents gaz (CO, CO_2, N_2, O_2) a mis en évidence un effet promoteur de l'oxygène qui s'accentue lorsqu'on examine les sels dans l'ordre suivant des cations : Ni, Co, Fe.

La thermolyse des oxalates $C_2O_4M\ 2H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni$) a été étudiée par l'un de nous en collaboration avec David ([1]), ([2]) également par Robin ([3]) et Kornienko ([4]). Les résultats s'interprètent aisément si l'on envisage :

a. la formation d'oxyde MO et le dégagement de CO et CO_2;

b. la réduction partielle ou totale de l'oxyde MO par le CO qui se dégage; de cette réductibilité dépendent les compositions des phases solides et gazeuse finales. De plus, la thermolyse s'effectuant plus facilement dans l'air que dans le vide ou l'azote, nous avons étudié l'influence de la nature de l'atmosphère sur l'allure de la décomposition.

Deux types d'enregistrement en fonction de la température ont été réalisés et donnent :

1° les pertes de poids (thermogravimétrie en atmosphère contrôlée);

2° les variations de pression dans une enceinte où règne initialement soit le vide, soit une pression de 400 mm de mercure d'un gaz (N_2, air, O_2, CO, CO_2); dans ce cas les gaz provenant de la décomposition demeurent au voisinage de la surface du produit au lieu d'être entraînés par le courant gazeux (cas 1). De la mesure des pressions on déduit les taux de décomposition dont les courbes des figures 3 et 4 représentent les variations en fonction de la température.

Les tableaux ci-dessous indiquent pour diverses conditions expérimentales :

I. les températures de début de décomposition;

II. la nature de la phase solide finale.

Tableau I

	vide	CO_2	O_2	
			θ_1 début	θ_2 décompn rapide
Fe	295°	300°	155°	195°
Co	300°	355°	240°	250°
Ni	290°	335°	290°	304°

Tableau II

	N_2 (ou argon)	O_2
Fe	$Fe + Fe_3O_4$	Fe_2O_3
Co	$Co\{\alpha, \beta\} + CoO$ (15-20 %)	Co_3O_4
Ni	$Ni + NiO$ (< 5 %)	NiO

Les courbes ci-dessous sont relatives aux oxalates sensiblement anhydres; la plus grande partie de leur eau est éliminée rapidement dès 130-140° mais la fin de la déshydratation est très lente.

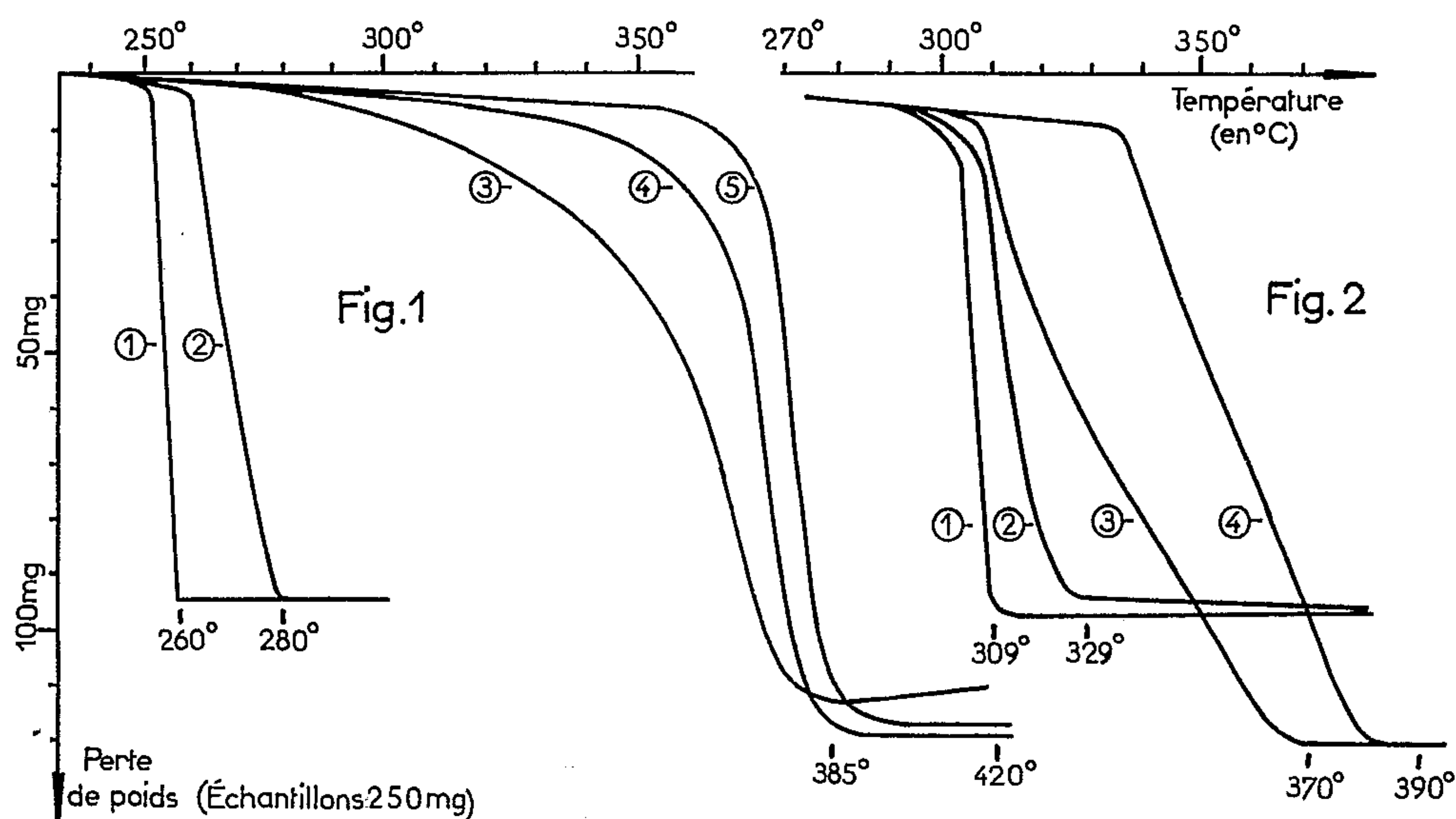


Fig. 1. — Oxalate de cobalt décomposé sous oxygène (1), air (2), azote contenant des traces d'oxygène (3), azote ou argon (4), gaz carbonique (5).

Fig. 2. — Oxalate de nickel décomposé sous oxygène (1), air (2), azote (3), gaz carbonique (4).

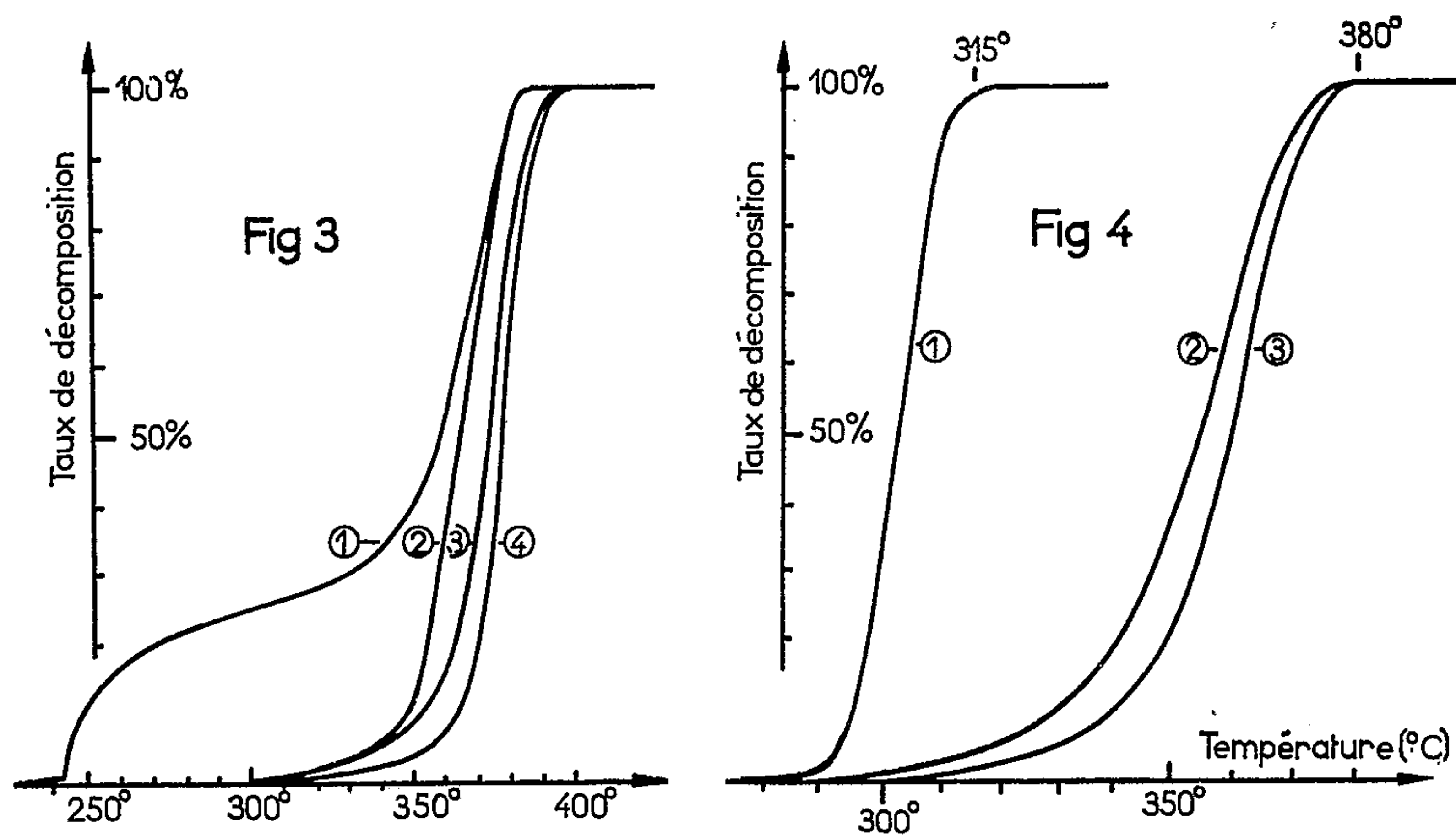


Fig. 3. — Oxalate de cobalt décomposé sous oxygène (1), vide (2), azote (3), gaz carbonique (4) en présence des gaz de décomposition.

Fig. 4. — Décomposition sous vide initial d'oxalates de nickel (1), de fer (2), et de cobalt (3) déshydratés.

Il est mis en évidence :

1° que sous vide initial non entretenu et en atmosphère d'azote, la décomposition de C_2O_4Ni (*fig.* 4, 1; *fig.* 2, 3) débute plus tôt et est plus rapide que celles de C_2O_4Fe et C_2O_4Co (*fig.* 4, 2 et 3; *fig.* 1, 4);

2° un effet inhibiteur prévisible de CO_2 (gaz dégagé par la décomposition) net pour C_2O_4Co et C_2O_4Ni (*fig.* 1, 5; *fig.* 2, 4);

3° un effet promoteur de l'oxygène; l'abaissement des températures de début de décomposition est de 140° pour C_2O_4Fe et de 60° pour C_2O_4Co (*fig.* 1, 1); il est à peine marqué pour C_2O_4Ni (*fig.* 2, 1).

Deux cas peuvent être distingués :

1° lors de montées en températures linéairement croissantes (100°/h, *fig.* 1 et 2) décomposition en deux étapes : lente à partir de θ_1, brusquement très rapide à partir de θ_2. Des chauffages isothermes permettent de déterminer la valeur minimum θ_m de θ_2 à partir de laquelle la fin de décomposition est toujours très rapide;

2° lors de chauffages isothermes à des températures comprises entre θ_1 et θ_m, décomposition progressive et lente mais totale.

Si C_2O_4Co est chauffé sous pression réduite d'oxygène (*fig.* 3, 1), l'influence de ce gaz, très nette dès 245°, est limitée ensuite par l'effet inhibiteur du CO_2 qui se dégage et demeure au voisinage du produit.

L'effet promoteur de l'oxygène, mis en évidence, peut être lié à l'aptitude des cations Fe, Co, Ni, considérés dans cet ordre, à acquérir des valences plus élevées que la valence 2 qu'ils possèdent dans les oxalates étudiés.

(1) A. BOULLÉ et R. DAVID, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 495.

(2) R. DAVID, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 782; *Thèse*, Paris, 1956 (sous presse).

(3) J. ROBIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 1078.

(4) V. P. KORNIENKO, *Sbornik Nauch. Rabot. Akad. Nauk B. S. S. R. Inst. Khim.*, n° 5, 1956, p. 92-99; *Ukrain. Khim. Journal*, 23, n° 2, 1957, p. 159-167.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une forme ordonnée métastable de l'oxyde mixte*, Li Fe O_2. Note de M. Michel Fayard, présentée par M. Georges Chaudron.

Le ferrite de lithium $LiFeO_2$ présente des phénomènes d'ordre-désordre sur les cations [1], [2], [3]. On étudie ici les conditions et l'allure de l'apparition de ces phénomènes par trempe et recuit.

Il existe une forme désordonnée (C), stable au-dessus de 670° C, cubique à faces centrées de type chlorure de sodium [1]. Immédiatement au-dessous de cette température nous observons un équilibre entre cette forme désordonnée et une forme ordonnée quadratique [2] à maille double suivant (*c*), (Q_I). L'étude de cet équilibre est en cours et fera l'objet d'une

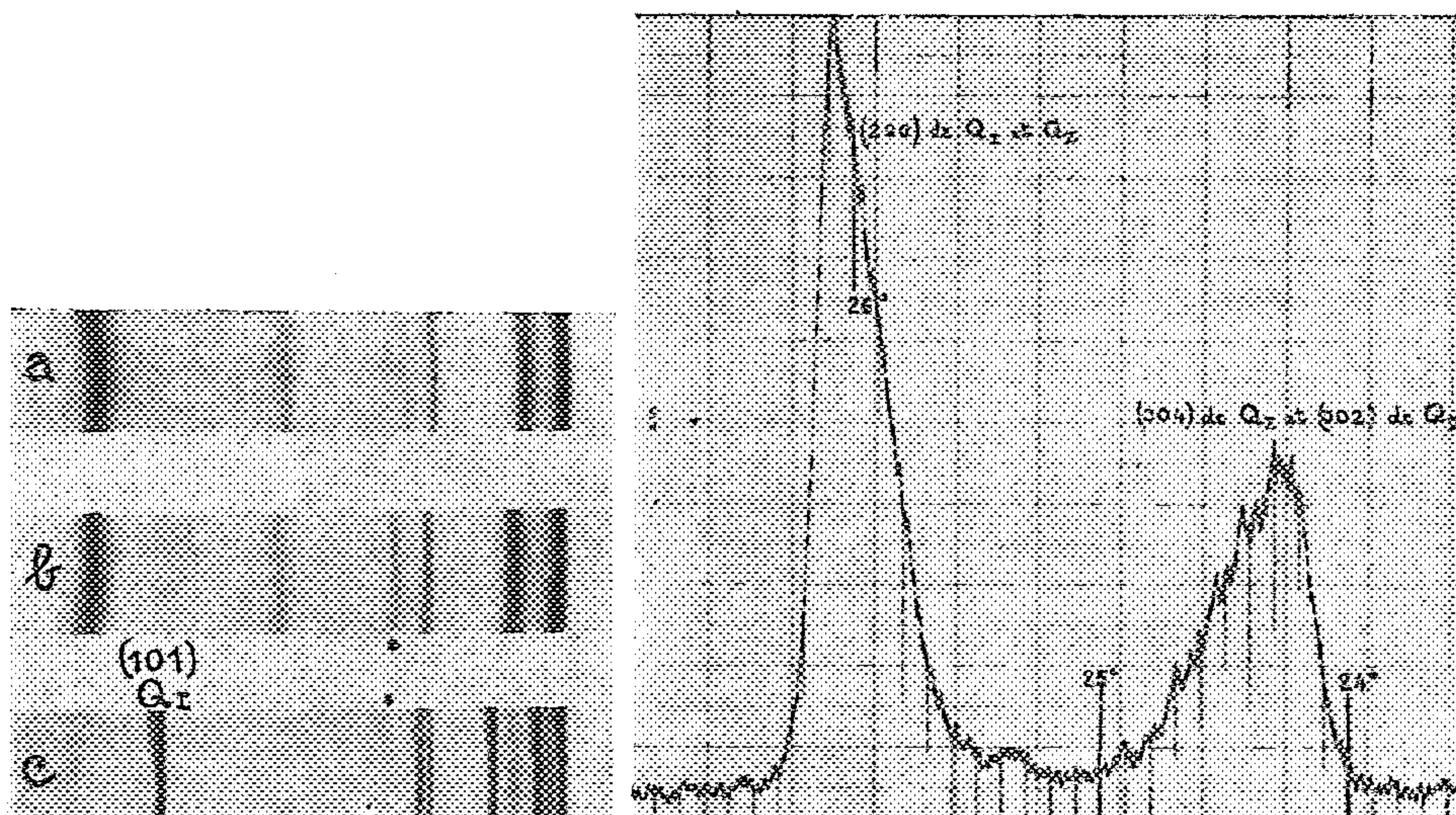


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1.

(*a*) Q_{II} obtenu par chauffage du désordonné 3 jours à 350° C. La réaction est totale. Le spinelle est absent.

(*b*) La raie (101) de Q_I apparaît, très floue à gauche du diagramme après chauffage de Q_{II} à 400° C, 6 jours.

(*c*) Q_I + C, 8 jours à 400 °C.

Raies du spinelle : ⊛. Diagrammes de diffraction de poudres, méthodes Seemann-Bohlin. Raies K_α du cobalt.

Fig. 2.

Les raies ci-dessus de Q_I et Q_{II} ne se séparent pas. On peut noter seulement l'asymétrie qui apparaît indiquant sans doute un meilleur état de cristallisation de Q_I. On n'a pas affaire à des raies de surstructure. (C'est un détail du spectre n° 1 de la figure 4, obtenu avec un diffractomètre, la vitesse de balayage étant de 1° pour 30 mm.)

publication ultérieure. R. Collongues a montré [4] qu'on obtenait une nouvelle forme ordonnée (Q_{II}), quadratique également par chauffage de (C) entre 400 et 550° C. Il résultait de ses expériences que, à 550° C,

Q_{II} se transformait en Q_I, qu'à 400° on ne voyait pas apparaître Q_I même après 25 jours de recuit, et que de toute façon il restait toujours une forte proportion de (C).

L'étude de cette transformation nous a conduit aux résultats suivants :

1° *La transformation* C → Q_{II} *peut être rapide et totale.* — Pour cela il faut que l'échantillon ait subi déjà des transformations ordre-désordre par recuit à différentes températures. La transformation est complète en un jour à 400°, en quelques jours à 350° C (*fig.* 1 *a*). La première transformation subie par l'échantillon est toujours lente (*fig.* 3).

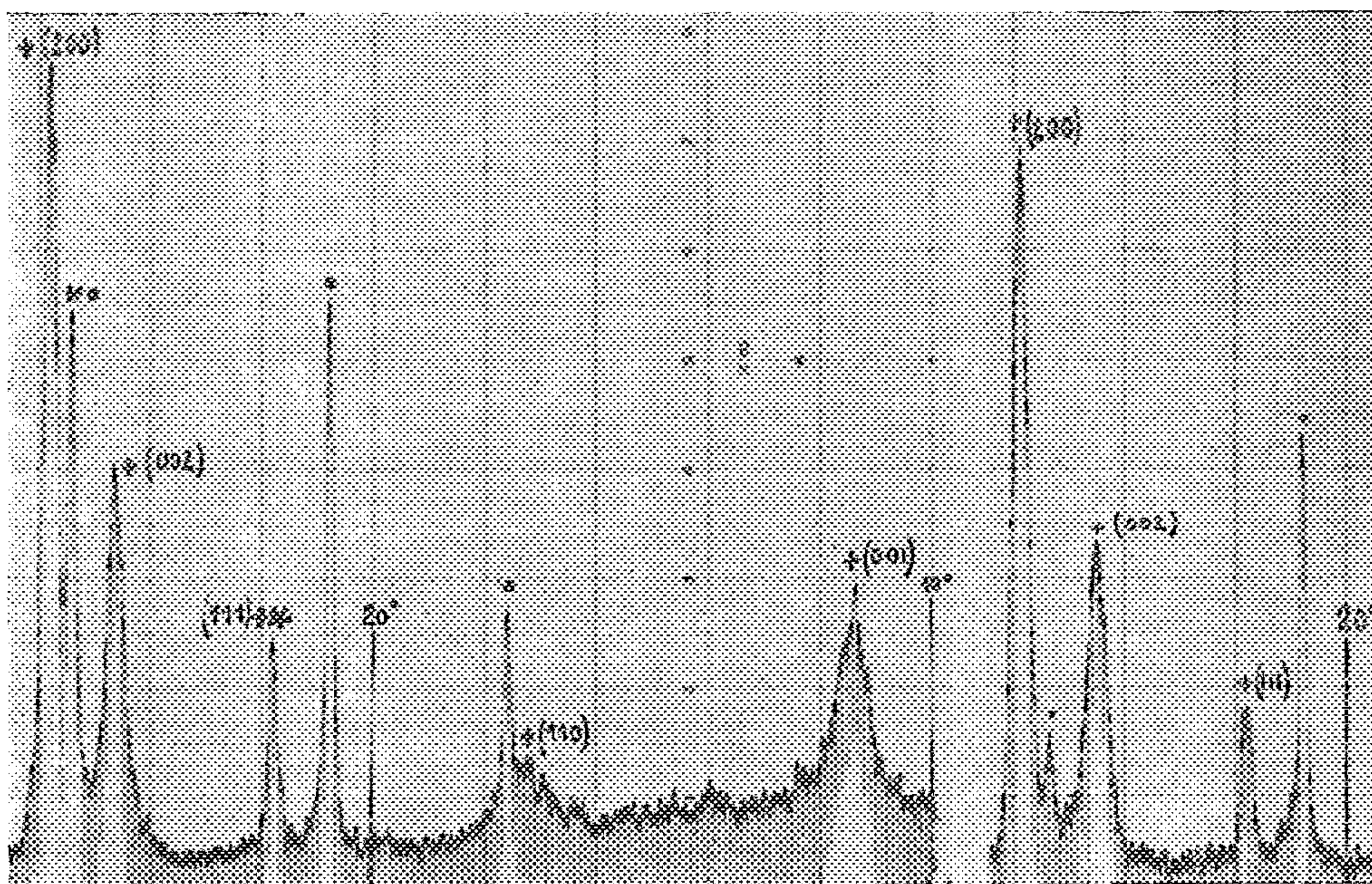


Fig. 3.

Après 7 jours à 400° C la forme désordonnée (•) n'est pas complètement transformée en Q_{II} (+). Il y a du spinelle en quantité notable (⊛). *A droite* : 12 jours après, le désordonné est entièrement transformé (diffraction de la raie $K\alpha_1$ du cobalt).

Il faut aussi que la composition de l'échantillon soit voisine de la stœchiométrie ou qu'il y ait un défaut de lithium qui peut se manifester par l'apparition de $LiFe_5O_8$. Dès que l'excès de lithium est important, Q_{II} n'apparaît plus. (On a des résultats analogues dans l'étude des domaines d'existence de Q_I.)

2° *La forme* Q_{II} *est métastable à toute température.* — Ce résultat apparaît tout de suite à 550° C comme l'a montré Collongues [4]. Les raies de diffraction des rayons X (002) et (200) de Q_{II} et (004) et (200) de Q_I se séparent nettement.

A 400° la transformation Q_{II} → Q_I se produit aussi, mais des différences notables interviennent. En effet, des raies (004) et (200) de Q_I sont plus fines que (002) et (200) de Q_{II} mais ne se séparent pas de ces dernières

(*fig.* 2). Par contre, les raies de surstructure sont assez larges. En particulier, on peut suivre dans la figure 4 et la figure 1 *b* l'apparition de Q_I et voir la largeur de la raie de surstructure (101) diminuer légèrement au cours du traitement thermique. Ceci indique qu'on a des « domaines d'antiphase » de petite dimension à l'intérieur d'une matrice bien cristallisée.

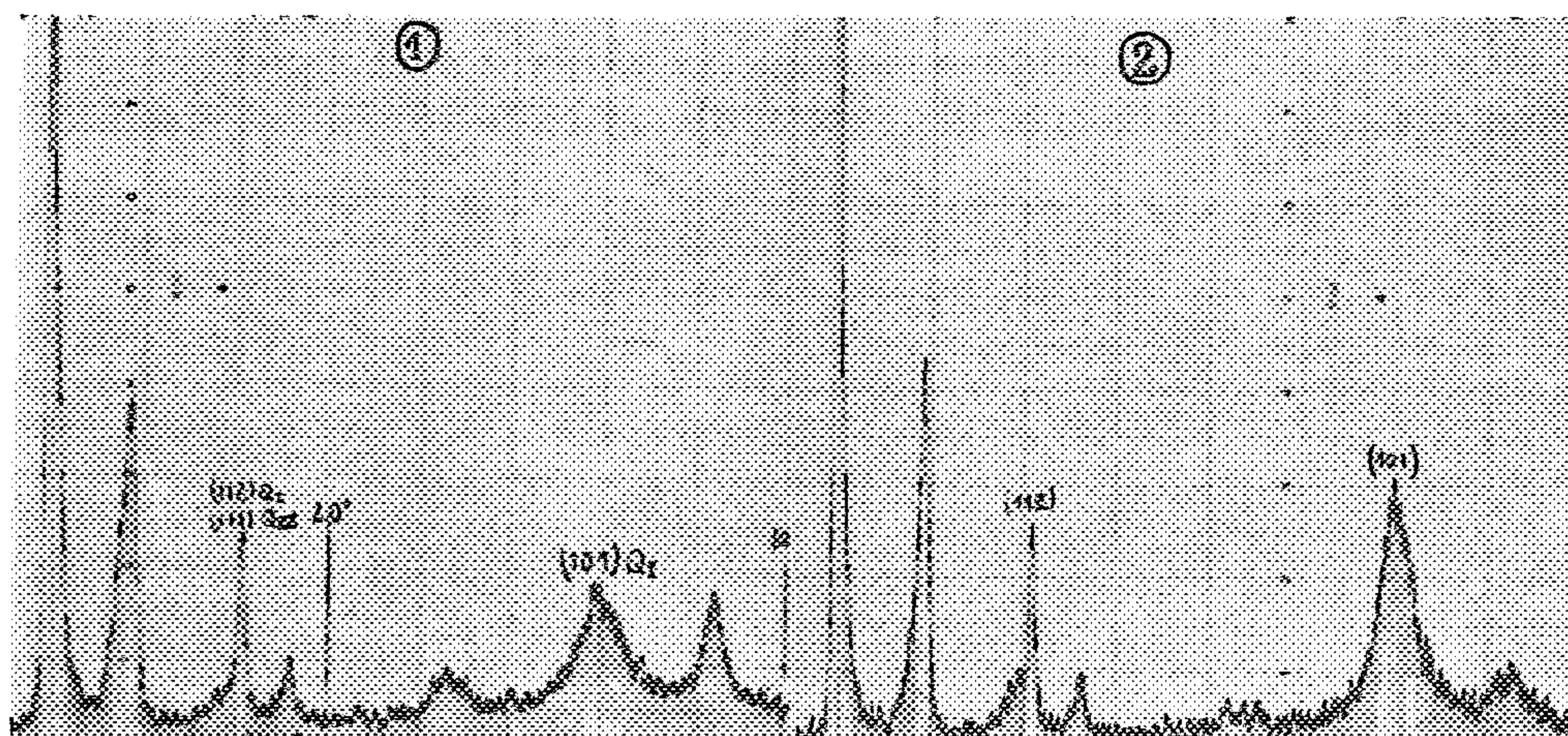


Fig. 4. — Formation de Q_I à partir de Q_{II} chauffé à 400° C.
(1) pendant 12 jours; (2) pendant 21 jours.
On peut voir que la raie (112) est fine et (101) très large.

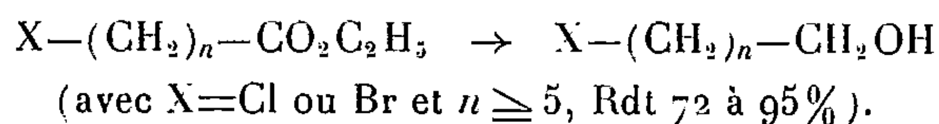
3° *Si le recuit à* 400° *est effectué sur un mélange* C + Q_I (trempé *depuis* 650° C) *on voit encore apparaître* Q_{II} (*fig.* 1 *c*). — Pourtant à cette température, on vient de le voir, Q_I est la forme stable.

Ainsi, nous avons pu préparer la forme Q_I pure, montrer qu'elle est métastable, et que, au-dessous de 550° C, tout au moins, l'énergie libre du germe Q_{II} est inférieure à celle de Q_I (contrairement à l'énergie libre du cristal).

(1) E. Posnjak et T. Barth, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2234.
(2) Barblan, Brandenberger et Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 88.
(3) R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 261.
(4) R. Collongues, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1577.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode générale de préparation des ω-halohydrines.* Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Nevec**, présentée par M. Marcel Delépine.

En se plaçant dans des conditions convenables on peut limiter la réduction par $LiAlH_4$ des esters ω-halogénés à la semi-réaction



$$X-(CH_2)_n-CO_2C_2H_5 \rightarrow X-(CH_2)_n-CH_2OH$$

(avec X=Cl ou Br et $n \geqq 5$, Rdt 72 à 95 %).

On sait combien s'est généralisé, depuis quelques années seulement, l'emploi de l'hydrure de lithium et d'aluminium, $LiAlH_4$, pour la préparation en synthèse organique de nombreux composés hydrogénés et plus spécialement à fonction alcool.

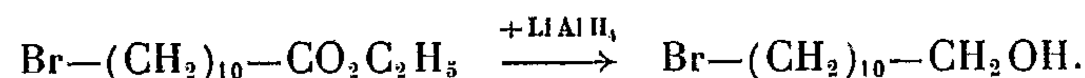
La réduction par cet agent des composés halogénés a été notamment essayée par plusieurs chercheurs et conduit généralement, par réduction complète, à la substitution des atomes d'halogènes par des atomes d'hydrogène. Ainsi l'iodure de méthyle est réduit quantitativement en méthane (1), le bromure d'allyle donne pour 85 % du propène (1) et le bromodécane ou le chlorure de benzyle sont transformés avec un rendement de 72 % en décane ou en toluène (2).

Cependant si la fonction halogénée est en position α par rapport à une autre fonction, on peut parfois limiter la réduction à cette seule fonction sans toucher à l'atome d'halogène. C'est ainsi que Sroog et ses collaborateurs (3) ont montré que la réduction par $LiAlH_4$ des chlorures de monochloracétyle, de dichloracétyle et de trichloracétyle donnait respectivement l'éthylène-chlorhydrine, le dichloro-2.2 éthanol-1 et le trichloro-2.2.2 éthanol-1 avec des rendements de 62 à 64 %.

Plus récemment Gever (4) a étendu cette réaction à des chlorures d'acide α-halogénés, tels que les chlorures des acides α-chloropropionique, α-bromobutyrique, α-bromohexanoïque et a proposé une technique, assez compliquée d'ailleurs, lui permettant d'obtenir les halohydrines correspondantes, et résultant de la réduction du groupement fonctionnel chlorure d'acide en alcool, avec des rendements s'échelonnant de 38 à 53 %.

Ayant eu en vue la préparation d'une assez grande quantité de bromo-11 undécanol-1, substance isolée pour la première fois par condensation de HBr, en présence d'agents appropriés, sur l'undécène-10 ol-1 (5), nous nous sommes demandé s'il ne serait pas plus simple et plus rapide d'obtenir ce composé à partir de l'acide bromo-11 undécanoïque qui est maintenant un produit commercial. On pouvait penser, en effet, que, par semi-réaction sur l'ester éthylique plutôt que sur le chlorure de cet acide bromé, la réduction par $LiAlH_4$ se limiterait peut-être à la fonction ester sans que l'halogène soit touché, sans doute à condition de prendre certaines pré-

cautions de façon à réaliser le bilan



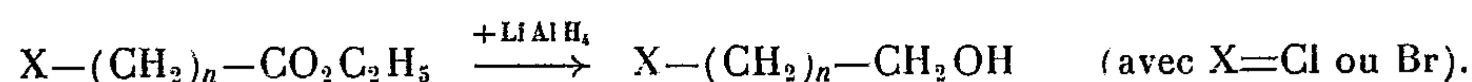
$$Br-(CH_2)_{10}-CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+LiAlH_4} Br-(CH_2)_{10}-CH_2OH.$$

Les essais entrepris ont complètement répondu à notre attente et nous avons pu mettre au point une technique que nous indiquons plus loin. Les seules véritables précautions à prendre sont d'une part de ne pas employer à la fois de trop grandes quantités d'hydrure et d'autre part de mener la réaction à température suffisamment basse, telle que celle de la glace fondante. En opérant ainsi, on constate qu'après reprise par l'eau du produit de la réduction on ne trouve dans les eaux mères aqueuses presque aucune trace d'halogénure métallique (moins de 0,1 %), ce qui est bien la preuve que dans les conditions expérimentales réalisées l'halogène n'a pratiquement pas été touché par le réactif réducteur. Finalement il nous été possible d'isoler l'halohydrine attendue avec un rendement de 95 %, calculé par rapport à l'ester bromo-11 undécanoïque de départ.

La technique suivante peut être ainsi retenue :

0,075 mol/g de $LiAlH_4$ sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, recouverts d'éther anhydre et soumis à l'agitation par système magnétique. Le ballon est immergé dans l'eau glacée. Par une ampoule à robinet on introduit par petites portions, en l'espace de quelques minutes, 0,1 mol/g de l'ester ω-bromé, dissous dans 100 ml d'éther anhydre, de façon à éviter toute élévation de température. Après la fin de l'addition, on maintient l'agitation pendant encore au moins 3 h. Le contenu du ballon est ensuite repris par l'eau, puis par l'éther et acidifié par H_2SO_4 dilué. L'halohydrine est alors isolée par simple évaporation de la solution éthérée ou par distillation s'il y a lieu. C'est ainsi que dans la préparation du bromo-11 undécanol-1 en partant de 20 g d'ester bromé nous avons obtenu, par simple évaporation de la solution éthérée, 16 g de bromhydrine, cristallisant spontanément de F 45-46°.

Ce succès nous a incités à généraliser le procédé pour voir s'il ne pouvait pas constituer une méthode générale de préparation des halohydrines et plus spécialement des ω-halohydrines par semi-réaction à partir des esters halogénés d'après le bilan



$$X-(CH_2)_n-CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+LiAlH_4} X-(CH_2)_n-CH_2OH \quad (\text{avec } X=Cl \text{ ou } Br).$$

L'application de la technique ci-dessus indiquée à différents esters halogénés montre qu'il en est bien ainsi et que les rendements sont d'autant meilleurs que l'indice *n* est plus élevé, c'est-à-dire que la fonction halogénée est plus éloignée de la fonction ester ce qui évite toute interaction entre les groupements fonctionnels.

Par notre procédé par exemple l'ester β-bromopropionique peut être transformé en bromo-3 propanol-1 avec un rendement de 45 %, les esters ω-chloro ou ω-bromovalérianiques en halohydrines correspondantes avec des rendements de 72 à 78 %, l'ester ω-bromoheptanoïque en bromo-7 heptanol-1 dans la proportion de 75 %. Il est à signaler que la réduction des esters α-bromés s'opère également de façon satisfaisante; par exemple l'ester α-bromoisovalérianique est transformé en bromo-2 méthyl-3 butanol-1 avec 60 % de rendement.

Les résultats obtenus dans nos différents essais sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Ester halogéné.		Halohydrine obtenue.	(°C).	Rdt (%).
$BrCH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$	→	$BrCH_2-CH_2-CH_2OH$ ou C_3H_7OBr Bromo-3 propanol-1	É$_{20}$ 90	45
$(CH_3)_2CH-CHBr-CO_2C_2H_5$	→	$(CH_3)_2CH-CHBr-CH_2OH$ ou $C_5H_{11}OBr$ Bromo-2 méthyl-3 butanol-1	É$_{12}$ 85	60
$Br-(CH_2)_4-CO_2C_2H_5$	→	$Br-(CH_2)_4-CH_2OH$ ou $C_5H_{11}OBr$ .... Bromo-5 pentanol-1 (Phényluréthane, $C_{12}H_{16}O_2NBr$, F 54°)	É$_{20}$ 117	72
$Cl-(CH_2)_4-CO_2C_2H_5$	→	$Cl-(CH_2)_4-CH_2OH$ ou $C_5H_{11}OCl$ .... Chloro-5 pentanol-1 (Phényluréthane, $C_{12}H_{16}O_2NCl$, F 47-48°)	É$_{20}$ 90-95	72 à 78
$Br-(CH_2)_6-CO_2C_2H_5$	→	$Br-(CH_2)_6-CH_2OH$ ou $C_7H_{15}OBr$ .... Bromo-7 heptanol-1 (Phényluréthane, $C_{14}H_{20}O_2NBr$, F 56-57°)	É$_1$ 108	75
$Br-(CH_2)_{10}-CO_2C_2H_5$	→	$Br-(CH_2)_{10}-CH_2OH$ ou $C_{11}H_{23}OBr$ .... Bromo-11 undécanol-1 (Phényluréthane, $C_{18}H_{28}O_2NBr$, F 64°)	É$_1$ 165-170; F 45-46	95

Les bromo-2 méthyl-3 butanol-1, bromo-5 pentanol-1 et bromo-7 heptanol-1, décrits ci-dessus n'étaient pas connus.

(1) NYSTROM et BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3738.
(2) TREVOY et BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675.
(3) SROOG, CHIH, SHORT et WOODBURN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1710.
(4) *J. Amer. Soc.*, 76, 1954, p. 1283.
(5) BEETS et MEERBURG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 411.

(Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

MINÉRALOGIE. — *Étude, au moyen des rayons infrarouges, de quelques concrétions et spécimens d'argiles rencontrés dans les grottes.* Note de Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Wyart.

Les spectres infrarouges permettent non seulement d'identifier des corps purs, mais aussi d'analyser des concrétions ou dépôts formés de plusieurs substances en mélange, même si celles-ci sont peu cristallines ou amorphes.

Parmi les procédés de détermination d'échantillons minéraux, l'enregistrement des spectres infrarouges de poudres très fines du produit à étudier est l'un des plus rapides et des plus sûrs; il est d'autant plus intéressant qu'il ne nécessite qu'une quantité très faible de substance. Dans la région de 5 à 15 μ (650 à 2 000 cm^{-1}), les carbonates, les phosphates et les éléments de l'argile possèdent des bandes très caractéristiques, n'interférant pas dans la majorité des cas, de sorte que les spectres peuvent être non seulement un moyen d'identifier des corps purs, mais encore d'analyser des mélanges, l'intensité relative des bandes des divers constituants dépendant du pourcentage de chacun d'eux par rapport à l'ensemble.

Exemples d'identification de produits purs. — Un certain nombre de concrétions calcaires sont, soit en calcite, soit en aragonite, sans mélange ni impuretés; certaines « fleurs » cristallines sont en gypse. En ce qui concerne les « laits de montagne », ou « laits de lune », il a pu être établi avec certitude que des « mondmilch » prélevés en certains points des grottes de Moulis (Ariège), En Gorner (Pyrénées-Orientales) et de Malaval (Lozère) étaient formées d'hydromagnésite, que celui de la grotte de la Clamouse (Hérault) était constitué par de la huntite $(CO_3)_4Mg_3Ca$, alors que d'autres, comme dans la grotte de Clapade (Aveyron), étaient tout simplement de la calcite. Les trois premiers spectres du tableau correspondent à des « mondmilch » purs.

Analyses de mélanges. — Le plus souvent, le problème de la reconnaissance des substances récoltées dans les grottes est complexe, car les échantillons s'y avèrent rarement formés par un seul composé. En particulier, les « mondmilch » contiennent souvent des traces ou des quantités plus ou moins importantes d'argile : mondmilch « propre », d'un blanc pur, véritable « lait » lorsqu'il est gorgé d'eau; mondmilch « sale », plus ou moins jaunâtre ou brunâtre, tendant à avoir l'aspect d'une boue. A Moulis, le mondmilch présente toutes les transitions entre l'hydromagnésite pure et une argile contenant un peu d'hydromagnésite. Dans la grotte du Bichon (Jura Suisse), pour six échantillons recueillis en des points différents, on trouve des proportions variables de calcite et d'argile, avec parfois des traces de quartz : un spécimen moyen figure sur le tableau. Les argiles des grottes semblent en majeure partie formées par un mélange d'illite et de quartz, en quantités d'ailleurs variables (l'illite, dans la région de 5 à 15 μ,

possède un spectre semblable à celui de la muscovite, dont on peut avoir plus facilement des échantillons très purs, d'où son utilisation comme corps de référence). L'argile de Moulis contient surtout de l'illite : bandes caractéristiques vers 915, 1010 et 1025-1030 cm^{-1}, cette dernière étant la plus importante; une autre bande située vers 1065 cm^{-1} est souvent

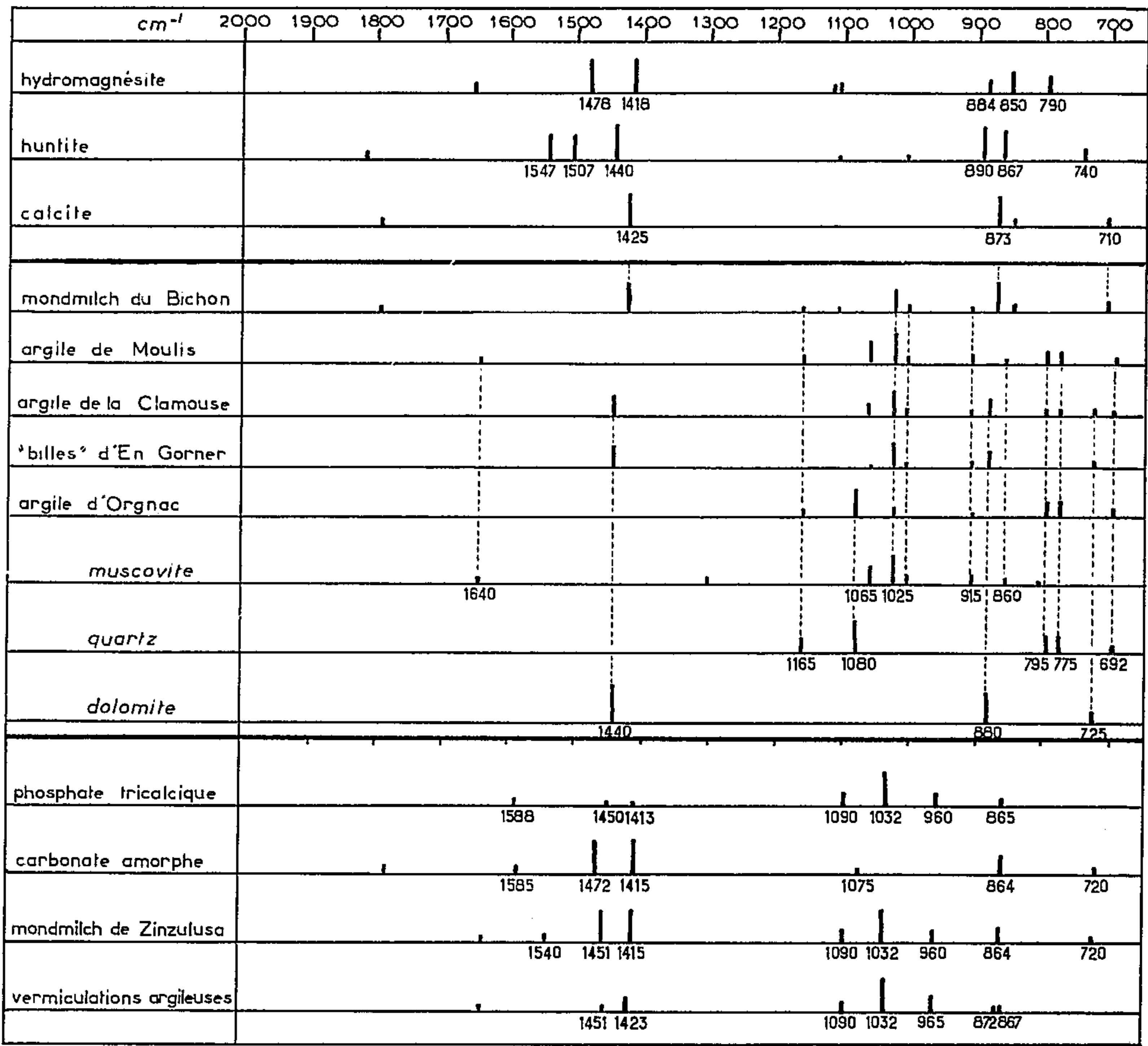


Fig. 1.

masquée par la bande majeure du quartz, située vers 1080 cm^{-1}, de sorte que, suivant les proportions des deux éléments, les positions et intensité de la bande principale du mélange peuvent varier; de ce fait, la présence du quartz dans l'argile est caractérisée surtout par les bandes de 775, 795 et 1165 cm^{-1}; l'argile de Moulis contient vraisemblablement environ 30 % de quartz. Dans l'argile de la Clamouse il semble y avoir moins de quartz mais on y remarque la présence de dolomie (bandes de 725, 880 et 1440 cm^{-1}). Dans les « billes d'argile » de la grotte d'En Gorner, il n'y a pas de quartz mais la quantité de dolomie est importante. L'argile recueillie dans l'aven d'Orgnac (Ardèche) montre une très forte proportion de quartz, peut-être de l'ordre de 80 à 90 %, chaque petit grain roulé de silice étant recouvert d'une pellicule d'illite.

Le « mondmilch » de la grotte de Zinzulusa (côte d'Otrante, Italie) est formé d'un mélange, sensiblement à parties égales, de phosphate tricalcique et de carbonate amorphe (gel calcaire caractérisé en particulier par la présence d'une bande double très importante entre 1400 et 1500 cm^{-1}); on retrouve sur le spectre les bandes des deux constituants. Des « vermiculations argileuses » recueillies dans la même grotte sont formées surtout de phosphate tricalcique; l'illite, en quantité faible (pas de bande visible à 915 cm^{-1}) a sa grande bande masquée par celle du phosphate; on y observe un peu de calcite, probablement de l'ordre du pour-cent : bandes faibles à 872 et 1423 cm^{-1}.

Dangers de l'utilisation exclusive des rayons X. — Cette étude au moyen des spectres infrarouges est d'autant plus intéressante que, dans le cas de beaucoup des échantillons examinés, les diagrammes de rayons X sont pratiquement inutilisables, car ceux-ci ne mettent en évidence que les corps bien cristallisés; dans le cas des concrétions phosphatées et plus ou moins argileuses les rapports de proportions sont entièrement faussés sur le cliché, l'illite, souvent peu cristalline, n'apparaissant que faiblement, quelle que soit sa teneur. A part l'argile de Moulis, qui donne un très beau diagramme d'illite et de quartz respectant à peu près les proportions, les autres clichés sont particulièrement trompeurs : le mondmilch du Bichon donne, dans tous les cas, un diagramme de calcite, avec quelques raies supplémentaires diffuses plus ou moins visibles; les « billes d'argile » d'En Gorner donnent un diagramme de dolomite; l'argile d'Orgnac donne un diagramme de quartz; le mondmilch de Zinzulusa donne un diagramme de phosphate tricalcique à raies très fines; les « vermiculations argileuses » de Zinzulusa donnent un diagramme de calcite, le phosphate apparaissant à peine : or, dans ce dernier cas, comme nous l'avons constaté d'après l'infrarouge, il n'y a qu'une proportion très faible de calcite.

Ainsi voyons-nous l'importance que présente l'examen des spectres infrarouges de ces corps minéraux complexes dont la cristallinité est souvent faible.

(*Sorbonne, Laboratoire des Recherches Physiques*).

GÉOLOGIE. — *Retouche à la corrélation des phénomènes marins et continentaux dans le Quaternaire marocain.* Note de MM. **Marcel Gigout** et **René Raynal**, présentée par M. Paul Fallot.

L'identification du Moulouyen avec la formation rouge de la Mamora antérieure au Calabrien de Rabat, entraîne un décalage dans une corrélation proposée précédemment.

L'an dernier, nous avons proposé ici (1) une corrélation entre les alternances sédimentation-érosion continentales, et les variations du niveau marin, du Quaternaire marocain. Nous nous basions sur l'analogie que présentent les rythmes des phénomènes marins et continentaux : ils comportent six répétitions, inscrites aussi bien dans les plages des maximums marins que dans les terrasses fluviales, les dépôts de glacis et de pentes. Il semble bien que les principales oscillations de ces phénomènes soient dues à des changements de climat. Si elles ont la même cause, elles doivent se correspondre.

Mais il y a plusieurs façons de lier les variations des phénomènes marins et continentaux.

Disons d'abord que nous restons favorables au synchronisme entre transgression marine et creusement fluvial : Au Maroc, les terrasses fluviales sont climatiques, et ne se raccordent certainement pas aux plages des maximums marins; au contraire, elles disparaissent dans la partie la plus basse du cours, soumise aux influences eustatiques, c'est-à-dire en gros l'estuaire. D'autre part, nous admettons l'équivalence : glaciation-pluvial-régression marine.

Pour la corrélation des phénomènes marins et continentaux, une première difficulté concerne les épisodes les plus anciens, et spécialement les rapports du Calabrien et du Moulouyen. Rappelons que le Moulonyen est le pluvial le plus ancien du Pliéstocène; il correspond à l'apparition du froid, et est marqué, dans la vallée de la haute et moyenne Moulouya, par le glacis-terrasse le plus élevé. Celui-ci est, selon les conditions tectoniques, qu'il s'agisse de bassin ou au contraire de seuil, superposé au Pliocène continental ou encastré dedans. Or on ne connaît pas le Calabrien dans le bassin de la Moulouya, ce qui interdit une corrélation directe.

Il semble maintenant que la question soit résolue à Rabat : à notre avis (2) le Moulouyen y est compris dans la « formation rouge de la Mamora », qui est *antérieure au Calabrien* dans l'estuaire du Bou-Regreg.

La même réponse peut être dégagée d'un autre travail (3) dans lequel ont été analysées les conditions de drainage de la plaine des Doukkala. Rappelons que l'étude morphologique de la région de Sidi-Smaïne aboutit

à la succession d'événements suivante : 1. Régression pliocène. 2. Premier épandage de limons, allant jusqu'à Sidi-Smaïne. 3. Encaissement d'une vingtaine de mètres de la « rivière de Mazagan », dans les limons et le Pliocène. Cette rivière, alors concurrente de l'Oum-er-Rbia pour le drainage des Doukkala, avait une vallée large, sinueuse, qui est bien conservée à l'Est de Sidi-Smaïne. 4. Première transgression marine pléistocène, responsable du golfe fossile des Oulad-Rafaï. A cette époque, un petit thalweg partant du golfe, l'oued Felfel, capte le cours moyen de la rivière de Mazagan, désormais débile.

Dans la terminologie utilisée maintenant, il semble inéluctable que les premiers limons du Quaternaire ancien soient l'effet du pluvial Moulouyen, tandis que la première transgression marine doit être calabrienne. Ainsi, comme à Rabat, le Moulouyen aurait précédé le Calabrien.

Cette proposition est en désaccord avec notre corrélation de 1957, dans laquelle nous croyions devoir séparer le Moulouyen du Villafranchien. Le Moulouyen apparaît comme une partie du Villafranchien, ce dernier pris dans le sens de période à sédimentation continentale active, succédant au Pliocène. Le terme Villafranchien est peu précis; les limites de cet étage ne se superposent pas exactement dans les acceptions stratigraphiques et paléontologique, puisque la faune qui le caractérise disparaît progressivement dans le Quaternaire ancien. Il convient donc de conserver le Moulouyen pour désigner sans ambiguïté le premier pluvial pléistocène marocain.

Une autre difficulté pour notre corrélation vient de la transgression marine enregistrée vers 15-20 m en divers points des côtes marocaines. On l'a signalée au cap Cantin, à Rabat et à Tanger. On la soupçonne à Casablanca et à Mazagan. La question est de savoir si cette « mer de 15-20 m » correspond à une onde climatique de même ampleur que les autres, comme nous l'admettions dans notre première corrélation, ou bien à une fluctuation climatique mineure, voire même à un phénomène non météorique. Nous pensons maintenant qu'elle n'a pas la même importance que les transgressions qui l'encadrent : le « Tyrrhénien » marocain ([4]) et l'Ouljien; nous sommes tentés de ne lui attribuer que la valeur d'un épicycle.

La préhistoire contribue à éclairer le problème. P. Biberson ([5]), tenant compte du fait que le « Clacto-Abbevillien » de R. Neuville et A. Ruhlmann caractérise le début de l'Amirien, dans la définition même de cet étage, et qu'il est certainement antérieur à l'Anfatien, a déjà proposé la corrélation à laquelle nous parvenons par les voies de la stratigraphie et de la morphologie. Un autre argument vient de la découverte de plusieurs gisements d'industries très archaïques, de la Pebble-Culture, dans le Moulouyen et le Salétien; ceci paraît interdire au Salétien un âge plus récent que le Sicilien.

Notre point de vue se résume dans le tableau suivant :

Quaternaire marin.	Quaternaire fluviatile.	Industries préhistoriques. (selon P. Biberson).
Flandrien	Rharbien	Néolithique à actuel
	Soltanien	Atérien
Ouljien		
mer de 15-20 m (?)	Tensiftien	Acheuléen
Anfatien	Amirien	
Sicilien		
Calabrien	Salétien	Pebble-Culture
	Moulouyen	

(1) M. GIGOUT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2528.

(2) M. GIGOUT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1363.

(3) M. GIGOUT, *Mém. Serv. géol. Maroc*, nº 86, 1951, p. 453. L'attribution du golfe des Oulad-Rafaï au Sicilien est erronée.

(4) Il vaut mieux dire Anfatien, ne serait-ce qu'à cause de l'absence de la faune à *Strombus bubonius*; terme de P. BIBERSON, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 4, 1958, p. 67.

(5) *Loc. cit.*

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des cuirasses latéritiques ferrugineuses de Conakry*. Note de MM. **Pierre Legoux** et **Fred G. Percival**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les latérites ferrugineuses de Conakry, formées aux dépens d'une péridotite, comportent au-dessus d'une latérite tendre une carapace dans laquelle on voit, de bas en haut, se développer un réseau de fissures qui morcèle la roche et lui imprime une structure pseudo-bréchoïde, passant à une brèche formée *in situ* par effondrement.

La presqu'île de Conakry est constituée d'une latérite ferrugineuse formée aux dépens d'une péridotite (très généralement une dunite), que tous les sondages assez profonds ont recoupée. Cette latérite se présente à la base sous forme d'une roche tendre, jaune, riche en fer, connue localement sous le nom de couche C ou minerai tendre, recouverte d'une cuirasse également ferrugineuse qui est exploitée comme minerai de fer. Le passage sans transition de la péridotite à la couche C avec conservation des textures grenues de la roche plutonique, et donc sans variation de volume, a été mis en évidence par G. Millot et M. Bonifas [1]; la géochimie de cette transformation a été étudiée par M. Bonifas [2].

L'exploitation du minerai de fer permet d'observer le passage de la latérite tendre C à la cuirasse. Une coupe de bas en haut montre les aspects suivants :

Alors que la masse de la roche tendre C est généralement homogène, et laisse souvent voir au microscope un réseau géométrique de mailles reproduisant la texture équigranulaire de la péridotite originelle, la partie supérieure est souvent rubanée; on observe ensuite un développement de fissures subhorizontales conformes au rubanement sur le bord desquelles se produit une induration brune du minerai tendre jaune. Ensuite ces fissures s'élargissent, la croûte indurée cheminant vers le cœur des masses de C, et les fissures se transformant en chenaux de section irrégulière. En même temps, dans des plans perpendiculaires à la pseudo-stratification, se développent d'autres fissures qui s'élargissent également. Lorsque les premières fissures dominent, la roche prend alors un aspect de *pseudo-brèche à éléments aplatis plus ou moins stratifiés*; si les fissures orthogonales prennent le pas on obtient une *pseudo-brèche à éléments anguleux en place*.

Ces aspects, très apparents à la base de la carapace, peuvent être suivis de proche en proche lorsqu'on s'élève dans la cuirasse et même rester visibles jusqu'à la surface topographique actuelle; mais, le plus souvent, le développement des chenaux qui s'anastomosent oblitère de plus en plus les relicts de la roche C. Dans un premier stade, ceux-ci sont encore faciles à reconnaître, mais un certain effondrement de la masse peut les avoir déplacés les uns par rapport aux autres, en même temps que leur dimension moyenne diminue; on a alors une *brèche à éléments anguleux non classés*.

La corrosion continuant à se développer, et l'altération pénétrant plus profondément les morceaux, on passe à une *brèche* à *éléments arrondis*.

Enfin, dans la forme la plus évoluée, la roche prend l'aspect d'*éponge* habituel dans les latérites de surface; mais un examen attentif permet de reconnaître encore de petits éléments de brèche profondément transformés.

Des produits ferrugineux secondaires, de couleurs variées (jaunes, bruns, rouges, violacés), remplissent partiellement les chenaux. Ils ne doivent pas être confondus avec les relicts de C.

Lorsque la corrosion des éléments de brèche à partir des chenaux est extrêmement poussée, ils perdent toute cohésion et la latérite se présente sous l'aspect de masses non consolidées d'un *minerai granuleux ou graveleux* pouvant occuper sur de grandes épaisseurs des fronts de carrière assez étendus. Ce minerai est sans rapport avec les remaniements superficiels de la cuirasse qui conduisent au classique gravillon latéritique.

Dans tous les cas, la liaison structurelle avec la couche C et la péridotite se traduit par la conservation, au cœur des noyaux, du réseau géométrique caractéristique de la texture des péridotites qui, plus ou moins oblitérée, reste observable au microscope.

Au cours de ces transformations, le matériau de la roche C qui était originellement jaune prend successivement des teintes jaune verdâtre, puis brun clair, puis brun chocolat et l'évolution se termine par une induration complète brun foncé. Aussi longtemps que la texture granaluire reste visible, ces modifications d'aspect extérieur ne se traduisent pas dans l'aspect de la roche en plaque mince. Sur une même coupe verticale on peut souvent observer des récurrences de la succession ci-dessus, au gré de la fantaisie de circulation des eaux météoriques.

Nous avons recherché si la structure laminaire qui contrôle le développement du rubanement, puis des fissures principales, a son origine dans la péridotite. D'une part, on voit fréquemment dans la partie supérieure de celle-ci un réseau orthogonal de fissures à maille décimétrique souvent occupées, au voisinage du contact avec la latérite C, par des dépôts calcédonieux. D'autre part, le microscope montre les grains de péridot divisés par de nombreuses craquelures dans lesquelles se développe la serpentinisation et qui sont remplies d'antigorite; ces menues fractures s'ordonnent autour de deux directions générales préférentielles : un réseau principal relativement dense recoupé par un réseau moins serré grossièrement rectangulaire; elles empruntent le clivage $g_1(010)$ lorsqu'il est voisin de leur direction, ou le recoupent lorsqu'il est oblique; sans se prolonger exactement de grain à grain, elles se correspondent souvent entre grains voisins. Quelquefois des zones écrasées traversant plusieurs grains, parallèles à la première direction, sont cimentées par un carbonate (magnésite, ou ankérite?). Enfin une bordure de magnétite, déjà décrite par H. Borchert ([3]), peut dessiner autour des grains des lignes brisées grossièrement parallèles. Ces observations permettent de penser que la structure lami-

naire de la latérite est déjà préfigurée dans la péridotite elle-même.

Enfin on doit signaler, aussi bien dans la masse de la latérite tendre C que dans la carapace, des bancs durs de goethite cryptocristalline massive, souvent subhorizontaux et anastomosés, dans lesquels se trouvent localement des accumulations, souvent litées, d'un spinelle chromifère qui a été déterminé par M. Bonifas comme étant de la chromopicotite (2). Ces bancs ont vraisemblablement leur origine dans des ségrégations en forme de septa de la roche ultrabasique. On peut penser que ces ségrégations de spinelles, à l'instar des ségrégations classiques de chromite, se trouvent dans des passées serpentineuses de la roche ultrabasique.

Les coupes profondes observables dans les carrières de Conakry permettent de mettre en évidence la structure essentiellement pseudobréchique de ces latérites; on peut penser que cette structure est fréquente dans de nombreuses latérites autochtones présentant en surface des aspects bréchiques plus ou moins oblitérés (4).

(1) G. Millot et Marthe Bonifas, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 8 (1), 1955.

(2) Marthe Bonifas, *Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique, Thèse*, Strasbourg, 6 octobre 1958.

(3) H. Borchert, *in* E. A. Scheibe, *Stahl und Eisen*, 2, février 1954.

(4) *Cf.* notamment R. Maignien, *Contribution à l'étude du cuirassement des sols en Guinée, Thèse*, Strasbourg, 1958.

(Compagnie Minière de Conakry.)

GÉOCHIMIE. — *Sur la sulfuration des pétroles bruts.*
Note (*) de M. **Marcel Louis**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'origine des pétroles sulfurés n'a pas encore été établie; on pense que l'introduction du soufre dans les molécules s'est faite, soit au moment de la formation de l'huile, soit ultérieurement dans les gisements suivant un processus qui n'est pas encore connu.

La présente Note a seulement pour but de montrer que certains pétroles peuvent être sulfurés après leur formation.

Nous avons choisi deux pétroles bruts A et B dont l'un, A est déjà partiellement sulfuré et l'autre, B l'est à degré bien inférieur. Nous expliquerons ultérieurement les raisons de ce choix.

Pour éviter les pertes des fractions volatiles au cours des manipulations, nous les avons éliminées au préalable. Nous n'avons donc mis en expérience que le résidu qui demeure après 240° C.

Les échantillons ont été placés dans des barboteurs chauffés au bain-marie et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant 144 et 252 h. Le gaz circulait à raison de quelques bulles par minute.

Après élimination du soufre libre, cet élément combiné était dosé à la fois sur l'échantillon total et sur ses constituants principaux.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	Pétrole A.			Pétrole B.	
	initial.	après 144 h.	après 252 h.	initial.	après 252 h.
Soufre (%)	2,23	2,35	2,98	1,12	1,46
Constitution :					
Asphaltènes	11,2	13,7	11,5	2,4	4,3
Constituants huileux	61,1	61,8	60,8	82,0	81,6
Résines	27,7	24,5	28	15,6	14,1
Soufre dans asphaltènes	3,78	4,12	5,24	3,38	7,30
» » constituants huileux	1,04	1,29	1,36	0,71	0,85
» » résines	2,83	3,17	3,45	3,45	2,67

Sur les deux échantillons étudiés et avec nos conditions expérimentales, il y a eu fixation de soufre : 5 % sur A après 144 h et 33 % après 252 h et 30 % sur B après 252 h. Le soufre s'est fixé en général sur tous les constituants, sauf sur les résines de B. Dans ce cas, la diminution de la teneur en soufre peut être attribuée au fait qu'une partie des résines se sont transformées en asphaltènes, puisque ceux-ci, dans la constitution, passent de 2,4 à 4,3 et qu'ils sont notablement plus sulfurés.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(*Département de Géochimie, Institut français du Pétrole.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Note préliminaire sur les sédiments de l'étang de Thau* (1). Note de M. **Georges Kurc**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étang de Thau est la plus grande nappe d'eau salée du Bas-Languedoc. Sa superficie est de 7 500 ha environ. Un cordon littoral sableux le sépare de la mer avec laquelle il communique de façon permanente par les canaux de Sète et accidentellement par des « graus » presque toujours colmatés. Son maximum de profondeur ne dépasse pas 10 m au centre de l'étang proprement dit qui se prolonge au Nord par la Crique de l'Angle, peu profonde à l'exception d'un entonnoir, la Bise (ou Abysse), qui atteint 28 m et à l'Est par l'étang des Eaux-Blanches. Ses caractéristiques hydrologiques sont celles d'un milieu sub-marin dont la salinité varie au cours de l'année de 30,84 à 38,55 ‰ et la température de 0 à 24° (2).

Les observations exposées ci-dessous ont débuté en décembre 1956. Elles ont porté essentiellement sur 83 dragages, 27 carottages et 127 prélèvements d'eau. Cinq échantillons de fonds ont été pris en plongée sous-marine. Des coupes bathymétriques ont été obtenues par sondages ultrasonores.

SÉDIMENTOLOGIE. — 1° *Granulométrie.* — Il a été procédé à l'analyse granulométrique réduite des sédiments récoltés; trois fractions ont été séparées :

a. la fraction grossière ($x > 2$ mm) essentiellement composée de coquilles brisées ou entières de lamellibranches et de gastéropodes, et de quelques graviers;

b. la fraction sableuse (2 mm $> x >$ 0,05 mm) constituée de grains de quartz et de débris calcaires d'origine organique;

c. la fraction fine ou vase ($x <$ 0,05 mm).

La fraction grossière qui peut représenter 58 % du poids de sédiment sec dans l'étang des Eaux-Blanches et le long de la rive nord du Grand Étang est peu abondante dans la partie centrale où son pourcentage n'est que de 1 à 7 %.

Le sable dépasse rarement 10 % sauf sur les flancs de la Bise où il est composé de débris coquilliers, et le long du littoral sud où il est quartzeux et présente la même composition minéralogique que le sable du lido (3).

Enfin la fraction fine est presque partout prédominante, notamment au centre du Grand Étang (60 à 99 %).

2° *Minéralogie.* — L'examen de cinq échantillons de vase par diffraction X montre que le quartz et la calcite sont dominants. Les minéraux argileux sont représentés par la kaolinite et un mica-illite. Les cinq échan-

tillons révélaient la présence de pyrite vraisemblablement authigène. Les feldspaths sont présents partout.

3° *Matière organique.* — La teneur en matière organique étudiée dans 15 échantillons de vase provenant de divers points de l'étang, montre une variation du carbone organique comprise entre 0,60 et 4,61 %; le taux d'azote varie de 0,11 à 0,61 %; les valeurs du rapport C/N sont comprises entre 5,45 et 10,02, la valeur la plus fréquente étant voisine de 7.

4° La teneur en eau des sédiments s'établit entre 30 et 69 % du poids humide, la valeur la plus fréquente étant voisine de 50 %.

Microfaune benthique. — L'examen microscopique des sédiments a révélé une grande abondance de tests de micro-organismes dans la fraction sableuse. Cette faune, composée de Foraminifères et d'Ostracodes marins adaptés à un milieu sujet à des variations importantes, fait l'objet d'une étude qualitative et quantitative.

Les Foraminifères sont répartis par zones concentriques de plus en plus riches depuis le milieu du Grand Étang, où ces organismes sont rares, jusqu'aux rives, près desquelles ils sont nombreux. La côte nord est plus particulièrement caractérisée par l'abondance des Rotalidés. Le secteur sud-ouest semble être le plus favorable à la vie des organismes benthiques et notamment des Miliolidés et des Nonionidés.

La faune des Ostracodes, assez riche en espèces, est relativement pauvre en individus. Sa répartition est comparable à celle des Foraminifères. Cependant la station qualitativement et quantitativement la plus riche est située dans l'étang des Eaux-Blanches.

Les espèces les plus fréquentes de cette micro-faune benthique sont :

Foraminifères (4) :

Rotalidæ : *Rotalia beccarii* (L.) var. *tepida* Cushman.

Nonionidæ : *Elphidium macellum* (Fichtel et Moll); *Nonion depressulum* (Walker et Jacob); *Elphidium lidoense* Cushman.

Miliolidæ : *Massilina secans* d'Orbigny; *Quinqueloculina berthelotiana* d'Orbigny; *Quinqueloculina vulgaris* d'Orbigny; *Quinqueloculina atlantica* Boltovskoy; *Triloculina oblonga* (Montagu); *Triloculina cuneata* Karrer; *Triloculina labiosa* d'Orbigny; *Triloculina marioni* Schlumberger.

Buliminidæ : *Bulimina elegans* d'Orbigny; *Bulimina elongata* d'Orbigny; *Bulimina marginata* d'Orbigny; *Bulimina lævigata* Will; *Bolivina tortuosa* Brady.

OSTRACODES (5) :

Cytheridæ : *Loxoconcha rhomboidea* (Fisher);
Callistocythere flavidofusca Ruggieri;
Leptocythere fabæformis G. W. Muller;
Aurila emarginata (Sars);
Xestoleberis aurantia (Baird);
Cyprideis torosa Jones.

Les relations entre la répartition de cette faune et son cadre écologique et sédimentologique feront l'objet de publications ultérieures.

(1) Étude effectuée à l'Institut scientifique et technique des Pêches maritimes, dans le cadre de ses recherches sur les étangs méditerranéens, avec la collaboration de l'Institut Français du Pétrole.

(2) J. AUDOUIN, *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, 21, n° 3, 1957, p. 357-375.

(3) L. SUDRY, *Ann. Inst. océanogr. Monaco*, 1, n° 10, 1910, p. 1-210.

(4) Détermination des types par Y. Le Calvez (Bur. Rech. géol. géophys. et minières).

(5) Détermination des types par N. Grekoff (Inst. Français du Pétrole).

(Institut Scientifique et Technique des Pêches maritimes.)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Dimension et numération des poussières de l'atmosphère en altitude.* Note de M. **René Challande**, présentée par M. Leprince-Ringuet.

Une étude faite par des méthodes appliquant les propriétés de la radioactivité et de la précipitation électrostatique, montre qu'à 3 600 m d'altitude, l'air présente une notable concentration en poussières fines.

Au cours d'études entreprises au laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique à l'Aiguille du Midi, situé à 3 616 m d'altitude, nous avons pu obtenir des résultats concernant la teneur en poussières de l'air en montagne pendant la première quinzaine d'octobre 1958.

Les poussières ont été recueillies par différentes méthodes appropriées aux dimensions moyennes des particules :

1° Pour une collection d'ensemble, nous nous sommes servis d'un filtre cellulosique (1) placé au devant d'un aspirateur fonctionnant en permanence. Un volume de 261 m³ d'air a été ainsi filtré. Les particules retenues par le filtre ont été examinées au microscope et nous pouvions mesurer convenablement les diamètres des poussières jusqu'à la dimension minimum de 5 μ. Nous avons calculé la teneur en poussières dont les diamètres s'échelonnaient entre 5 et 80 μ répartis ainsi :

91,2 % entre 5 et 10 μ;

7,7 % entre 10 et 50 μ;

1,1 % supérieurs à 50 μ.

L'air aspiré contenait 206 particules par litre et présentait une radioactivité artificielle de $0{,}78.10^{-12}$ C/m³. Le filtre a été fourni par le service électronique du Commissariat à l'énergie atomique et les mesures de radioactivité exécutées par Mme Jehanno.

En assimilant grossièrement les particules à des sphères et en leur attribuant la masse spécifique de 2 g/ml, leur poids, calculé, serait de 2.10^{-7} mg par litre d'air.

2° Nous avons utilisé, d'autre part, un tube de précipitation électrique. Nous avons mis à profit la propriété d'un tel appareil de séparer les particules suivant leur dimension (2). Notre attention était portée vers les particules submicroniques. Elles étaient recueillies sur des porte-objets de microscope électronique. Ce dernier, situé à Genève et mis à notre disposition par M. Kellenberger, directeur du département de Microscopie à l'Institut de Physique, permettait d'avoir des clichés peu de temps après les prélèvements. On évitait ainsi la destruction des membranes de prélèvement particulièrement fragiles et d'existence éphémère en réduisant leur séjour dans des conditions atmosphériques défavorables.

Nous avons fait trois prélèvements dans des conditions météorologiques différentes. Les variations du taux de particules submicroniques solides autour d'une valeur moyenne sont faibles : par temps sec et vent du Sud, ainsi que par vent d'Est, on note une augmentation de 10 % de ce taux, tandis qu'en absence de vent, avec le brouillard et faible chute de neige, une diminution de 20 %. Ce résultat inclinerait à penser à une constance du taux de submicroniques dans l'air en altitude en cet endroit.

Ce taux est remarquablement élevé : $4{,}5.10^6$ particules par litre. Ce résultat inattendu ne pouvait pas être aperçu par une méthode pondérale. La masse totale par litre de ces particules est certainement inférieure à 10^{-8} mg (on ne peut faire que des hypothèses sur leur masse spécifique), donc en dessous de l'erreur expérimentale relative à la mesure de la masse des particules plus grosses que le micron. A titre indicatif, nous signalons que des mesures faites au premier étage de la tour Eiffel, avec le même appareil, a fourni la valeur moyenne de $3{,}8.10^8$ particules par litre, soit environ 100 fois plus qu'en altitude.

(1) Filtre Hyn variété jaune 97 % des papeteries de Creysse.
(2) *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 32, 1955, p. 309.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Présence de la raie* 3 3o3 Å *dans le spectre d'émission de nuages artificiels de sodium.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy** et M. **Étienne Vassy**, présentée par M. André Danjon.

On a observé le doublet 3 3o3 (4P-3S) dans la lumière émise par des nuages de sodium éjectés à partir de fusées *Véronique*. Deux tirs ayant été effectués, l'un au crépuscule, l'autre à l'aube, seul celui du matin a montré la présence de la raie ultraviolette, bien que la raie jaune y soit moins intense.

Des expériences d'éjection de nuages de sodium en haute altitude ont été effectuées à partir de fusées [1]; elles résultaient d'une suggestion de D. R. Bates [2]. La luminosité, observée du sol, présente dans son

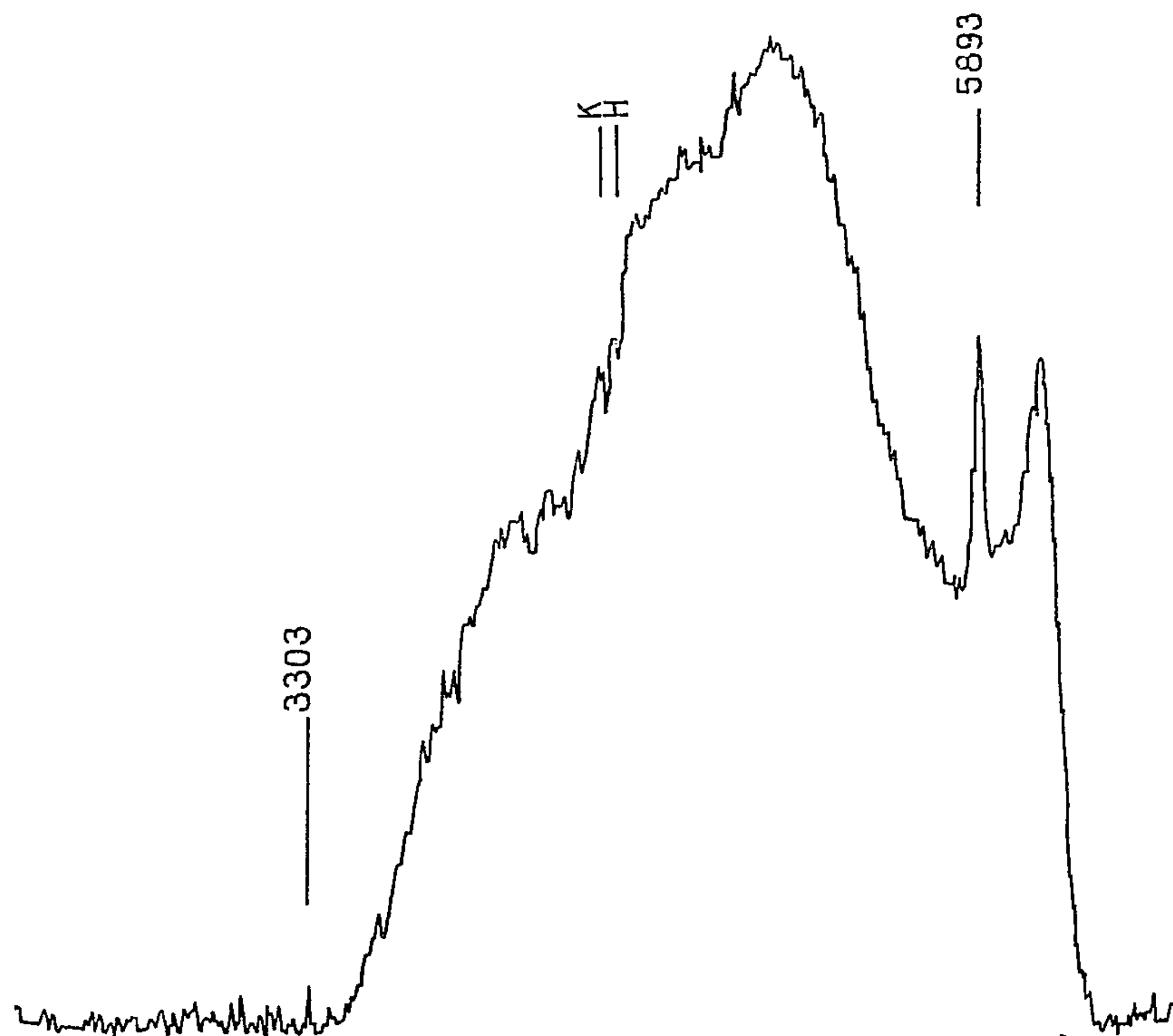


Fig. 1.

spectre le doublet $D_1 — D_2$ à 5 890-5 896 Å. Lors d'une expérience récente, C. D. Cooper, E. R. Manring et J. F. Bedinger [3] ont recherché à l'aide d'un spectrographe à optique de quartz à *f*/2 la présence du doublet 3 3o3 (4P — 3S); ils n'ont trouvé qu'une émission très faible; une première tentative [4] avait donné un résultat nul.

Des fusées *Véronique* ont été tirées le 10 mars 1959 à 18 h 40 m (T. U.), soit 20 m après le coucher du Soleil et le 12 mars à 05 h 44 m (T. U.), soit 25 m avant le lever du Soleil, et du sodium a été éjecté sur la partie

élevée de la trajectoire. Nous disposions d'un poste d'observation à Colomb-Béchard, à une distance de 120 km du lieu du tir, et nous avons cherché à observer la raie ultraviolette à l'aide d'un spectrographe à optique d'uviol, calculé par A. Arnulf, et ouvert à $f/1$. L'image de la traînée lumineuse était projetée sur la fente au moyen d'un achromat quartz-fluorine, et l'ensemble était pointé en direction au moyen d'une lunette de visée solidaire du spectrographe. Nous avons utilisé des plaques O*a*F, sensibles depuis 6 800 Å jusque dans l'ultraviolet, c'est-à-dire que nous obtenons sur le même spectre la raie jaune et la région ultraviolette, ce qui permet une évaluation des intensités relatives des deux raies.

Un seul spectre a été obtenu lors de chaque tir : le 10 mars au crépuscule avec 30 m d'exposition, le 12 mars à l'aube avec 15 m.

Sur le premier, il n'y a pas trace de la raie 3 303. Sur le deuxième, la présence de cette raie est indubitable (la figure ci-jointe reproduit un enregistrement au microdensitomètre), et cependant, par suite de la moindre durée d'exposition, le doublet 5 893 y est beaucoup moins intense que le 10 mars. Ajoutons que dans le spectre du 12 mars, la raie 3 303 ne se présente que sur une partie de la hauteur du spectre, ce qui dénote que l'excitation de ce doublet se produit seulement dans une zone étroitement localisée.

Il semblerait donc que la raie 3 303 serait émise beaucoup plus facilement à l'aube qu'au crépuscule; cela résulterait aussi du fait que Bedinger, Manring et Ghosh ([4]) n'ont pas observé la raie ultraviolette dans les tirs du soir et de la nuit, et que les autres auteurs ([3]) l'ont aperçue faiblement au tir du matin. Toutefois pareille assertion mérite, pour être maintenue, une étude portant sur plusieurs autres tirs. Nous retiendrons seulement le fait que la raie jaune et la raie ultraviolette ne sont ni coexistantes, ni covariantes.

Des spectres de comparaison effectués les jours suivant les tirs, à la même heure, en visant dans la même direction ne nous ont pas montré l'existence de la raie. D'ailleurs en 1940, nous avions recherché systématiquement sa présence dans le spectre d'émission du ciel crépusculaire à l'aide d'un spectrographe en quartz ouvert à $f/1$, et malgré la présence à cette longueur d'onde d'un minimum d'absorption des bandes de Huggins de l'ozone, nous n'avions pu la mettre en évidence.

(*) Séance du 6 avril 1959.

([1]) H. D. Edwards, J. F. Bedinger, E. R. Manring et C. D. Cooper, *The Airglow and Auroræ*, Pergamon Press, 1955, p. 122.

([2]) D. R. Bates, *J. Geophys. Res.*, 55, 1950, p. 347.

([3]) C. D. Cooper, E. R. Manring et J. F. Bedinger, *J. Geophys. Res.*, 63, 1958, p. 369.

([4]) J. F. Bedinger, E. R. Manring et S. N. Ghosh, *J. Geophys. Res.*, 63, 1958, p. 19.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La prolifération* in vitro *du cambium dormant de* Vitis rupestris, *provoquée par* Bacillus megaterium, *dépend d'un facteur diffusible, présent dans le milieu de culture de cette bactérie.* Note de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

La prolifération *in vitro* du cambium dormant de *rupestris du Lot* est due à un facteur présent dans un milieu synthétique simple de culture de *Bacillus megaterium* ainsi que dans son filtrat stérile; ce facteur traverse une membrane de collodion; il est, en outre, diffusible dans la gélose. Sa formation ne nécessite aucune interaction tissu de vigne-cellules bactériennes.

J'ai déjà signalé que les segments de tiges de *Vitis rupestris* (var. *rupestris du Lot*) prélevées pendant l'hiver, ne prolifèrent pas dans un milieu synthétique simple. Par contre, lorsqu'on ensemence simultanément un segment et l'une des trois souches utilisées de *Bacillus megaterium*, l'explantat prolifère abondamment ([1]).

Ces expériences ne permettaient pas de savoir si le contact entre le segment de vigne et la bactérie était indispensable à la prolifération. On sait en effet que, dans le cas du crown gall, la production par *Agrobacterium tumefaciens* du principe inducteur de la tumeur est sous la dépendance de « facteurs de blessure » de la plante ([2]), ([3]), ([4]).

Pour aborder ces problèmes, deux techniques différentes mais complémentaires, ont été utilisées.

La première est celle mise au point par F. Nysterakis ([5]) qui, dans l'étude de certaines interactions, cultive deux organismes distincts dans un même milieu, de part et d'autre d'une membrane de collodion (A) en forme de sac (*fig.* 1). Ce dernier est fixé d'une manière étanche à la partie inférieure d'un cylindre en verre (B). L'ensemble forme un véritable tube de culture, maintenu dans un autre récipient de diamètre supérieur (C).

Dans ce travail, la membrane est préparée selon la technique de Borrel-Malfitano ([6]) à l'aide d'un mélange d'éther (70 ml), d'alcool absolu (30 ml), de nitro-cellulose (5 g) et d'alcool à 95° (10,5 ml). Le milieu de culture, introduit aseptiquement, atteint le même niveau dans les deux récipients, au-dessous du cylindre B; dans le sac de collodion, ce milieu est gélosé à 8 %; il est gélosé ou non dans le tube extérieur. Le segment de tige de vigne (D) est placé verticalement dans le tube intérieur et la bactérie (M) ensemencée ou non dans le tube extérieur. Pour les cultures avec bacilles, l'inoculation suit immédiatement la mise en place des explantats.

La seconde méthode, mise au point par Heller ([7]), consiste à cultiver des tissus végétaux en milieu liquide, sur des supports de papier filtre.

Ici, des segments de vigne placés horizontalement sur le papier filtre sont cultivés dans 25 ml des milieux suivants : *a.* milieu de base liquide; *b.* milieu de base auquel *B. megaterium* a été inoculé au moment de l'ense-

mencement de l'explantat; *c*. filtrat stérilisé sur bougie Chamberland L 5, ajusté à pH 6, et provenant de cultures immobiles de *B. megaterium* incubées dans le milieu de base à 23° C ± 1, pendant 18 jours.

Les autres techniques et conditions de cultures ont été indiquées antérieurement ([1]). Les résultats obtenus sont les suivants :

Explantats cultivés dans les « tubes » à collodion, selon la première technique.

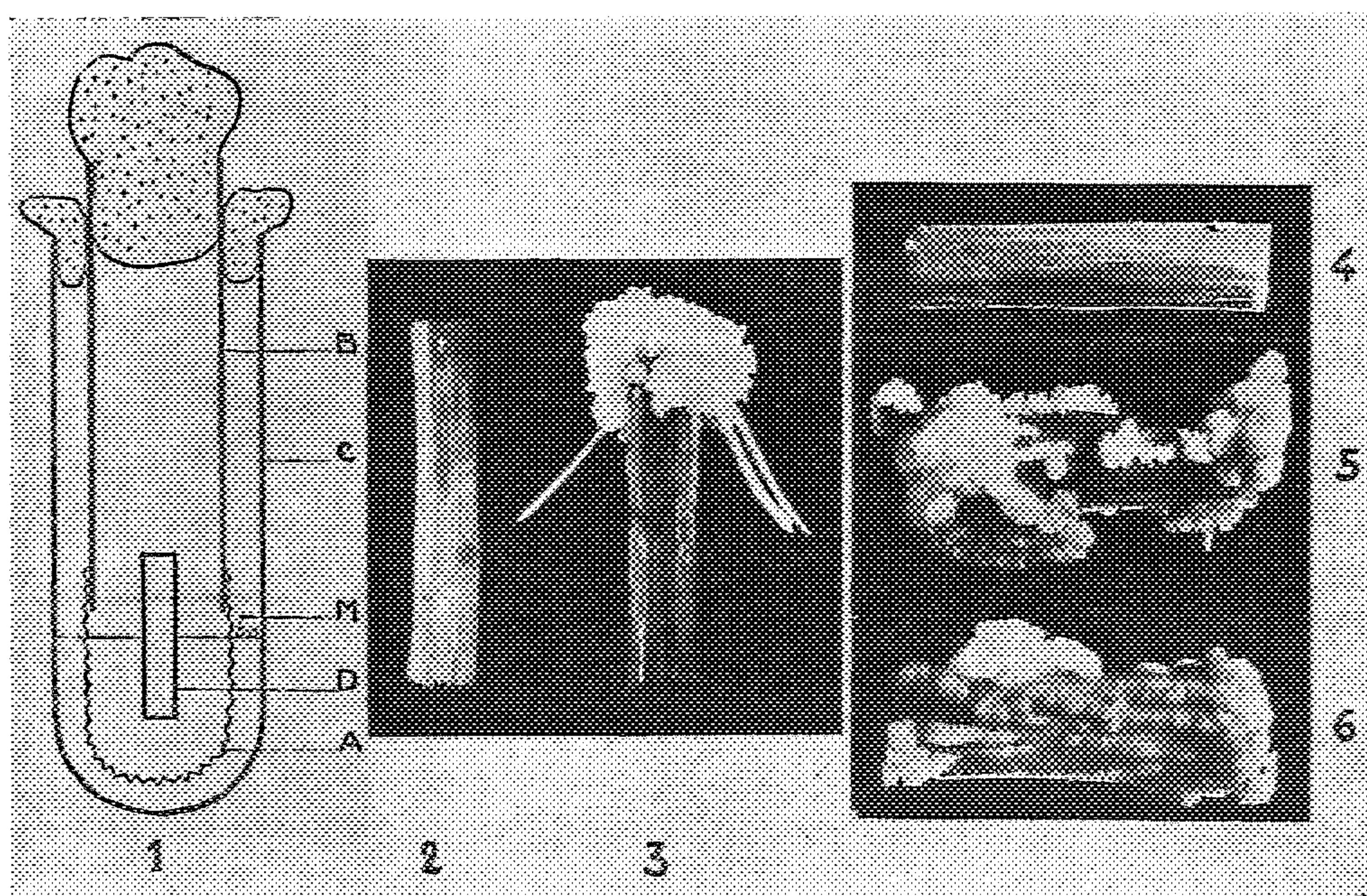


Fig. 1. — Schéma du dispositif permettant de cultiver le bacille et l'explantat dans un même milieu, de part et d'autre d'une membrane de collodion.
Réactions des segments de tiges de *V. rupestris* prélevées pendant l'hiver et cultivés dans :
Fig. 2. — Milieu de base gélosé stérile.
Fig. 3. — Même milieu, en présence de *B. megaterium* à l'extérieur du tube à collodion.
Fig. 4. — Milieu de base liquide stérile.
Fig. 5. — Milieu de base liquide auquel le bacille a été inoculé.
Fig. 6. — Filtrat stérile de cultures immobiles du bacille.

— Les cultures témoins — dans lesquelles *B. megaterium* n'a pas été inoculé au milieu placé à l'extérieur du sac en collodion — n'ont pas proliféré (*fig.* 2). Celles, inoculées, — dans lesquelles le milieu solidifié portant l'explantat était resté stérile — ont proliféré abondamment à partir du 18e jour et dans la proportion de 60 %; elles ont produit parfois des racines (*fig.* 3).

Explantats cultivés dans le milieu liquide et dans les filtrats, selon la deuxième technique. — Les segments cultivés dans le milieu de base sans bactérie n'ont pas proliféré (*fig.* 4). Les cultures qui avaient reçu la bactérie au moment de l'ensemencement des explantats, ont commencé à se développer à partir du 20e jour (*fig.* 5). Enfin, les segments placés dans les

filtrats stériles ont également commencé à proliférer à partir de la même date (*fig.* 6).

De l'ensemble de ces faits, on peut conclure que :

1° Les cultures de *B. megaterium* en milieu très simple, gélosé ou non, contiennent un principe actif qui traverse la membrane du collodion utilisé, diffuse dans le milieu gélosé portant l'explantat et provoque la prolifération du cambium dormant de *rupestris du Lot.*

2° Des filtrats de cultures immobiles de *B. megaterium*, âgées de 18 jours, provoquent la prolifération de ce cambium au même titre que la bactérie.

3° Ni interaction, ni contact direct entre tissu de vigne et cellules bactériennes ne sont indispensables à la formation du principe actif.

(1) J. Fallot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 295.
(2) R. M. Klein, *Quart. Rev. Biol.*, 30, 1955, p. 207.
(3) A. C. Braun, *Ann. Rev. Plant.*, 5, 1954, p. 132.
(4) P. Manigaulgt, A. Comandon et P. Slizewicz, *Ann. Inst. Past.*, 91, 1956, p. 114.
(5) Communication personnelle.
(6) *In* Duclaux, *Ultrafiltration*, 1, 1945, p. 18, Hermann, Paris.
(7) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2e série, 14, 1953, p. 1-223; *Thèse*, Paris.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de la linase dans la levure de boulangerie.* Note de M. **Émile André** et Mlle **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent qu'on peut pratiquer avec exactitude le dosage du linamaroside dans les tourteaux de lin en ajoutant au macéré aqueux de la poudre de tourteau un peu de levure de boulangerie qui apporte un important renfort de linase. Son emploi est préférable à celui des graines de lin fraîches, broyées, qui nécessitent un dosage préalable du linamaroside qu'elles apportent en même temps.

Dans de précédentes Notes (1), nous avons indiqué que le linamaroside contenu dans la graine de lin n'est hydrolysé que lentement et incomplètement par l'émulsine des amandes douces, mais qu'elle l'est au contraire plus rapidement et complètement par le ferment spécial « linase » contenu dans la graine de lin fraîche. Émulsine et linase ne sont pas, comme cela est affirmé parfois dans certains traités de Biochimie végétale, deux ferments identiques qu'on peut réunir, avec d'autres ferments de même nature, sous le nom de glucosidase β. Nous avons pu établir, en outre, que la linase est nettement plus sensible que l'émulsine à l'action de la chaleur en milieu aqueux.

En étudiant, au point de vue de leur teneur en linamaroside, divers tourteaux de lin vendus aux éleveurs par les industriels de l'huilerie comme aliments du bétail, nous avons constaté que ces tourteaux, finement broyés et mis à macérer dans l'eau, ne dégagent qu'une quantité infime d'acide cyanhydrique, quantité de beaucoup inférieure à celle que dégagent, dans les mêmes conditions, les graines dont les tourteaux proviennent. Cette particularité est due au fait que les traitements que les industriels font subir aux graines détruisent plus ou moins complètement la linase. Si, en effet, on ajoute à la bouillie de poudre de tourteau une petite quantité de graines de lin fraîches, broyées, on constate alors un dégagement d'acide cyanhydrique qui correspond à celui que l'étude des graines d'origine permet de prévoir.

Le ferment émulsine a été beaucoup plus étudié que le ferment linase qui lui est semblable, mais non identique. Dès 1893, Bourquelot (2) a signalé la présence de l'émulsine dans divers champignons; la même année, E. Gérard (3) indiquait qu'il existe un « ferment agissant comme l'émulsine » dans la moisissure dite *Penicillium glaucum*; en 1894, Émile Fischer (4) reconnut le premier l'existence d'un ferment analogue à l'émulsine parmi les nombreux ferments que sécrète la levure de bière; le fait fut confirmé par la suite par Bourquelot, Hérissey et Bridel (5).

Il est facile de se procurer, soit de la levure de brasserie, soit de la levure de boulangerie. Cette circonstance nous a incités à étudier quelle pour-

rait être l'action de ces produits quant à la décomposition hydrolytique du linamaroside.

Rappelons d'abord qu'une différence importante existe entre ces deux sortes de levures. La levure de brasserie se développe en milieu *anaérobie*; elle n'est qu'un sous-produit de l'industrie brassicole. Au contraire, la levure de boulangerie se développe en milieu *aérobie*, elle n'est pas un sous-produit, elle est fabriquée pour elle-même et l'on accroît grandement le rendement en levure en faisant circuler dans le liquide où on la cultive un courant d'air divisé en fines bulles.

Nos expériences ont été conduites de la façon suivante : une prise d'essai du tourteau à analyser (10 g) est réduite en poudre fine et mise à macérer pendant 24 h dans 200 ml d'eau distillée, le tout étant maintenu à la température ambiante (15 à 20° C). Après quoi on entraîne par la vapeur d'eau l'acide cyanhydrique qui a pris naissance. Celui-ci est dosé dans le distillat par la méthode cyano-argentimétrique bien connue de Liebig-Denigès.

Les essais comparatifs suivants ont été opérés : 1° dosage pratiqué avec la poudre de tourteau seule; 2° avec la même poudre de tourteau additionnée de 2 g de levure fraîche de brasserie, comprimée, représentant environ un tiers de son poids de matière sèche; 3° avec la poudre de tourteau additionnée de 2 g de levure fraîche de boulangerie, comprimée (30 % de son poids de matière sèche); 4° enfin, avec la poudre de tourteau additionnée de 2 g de graines de lin récentes broyées.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Les valeurs chiffrées figurant dans chaque colonne représentent la quantité d'acide cyanhydrique dégagée rapportée à 1000 g du tourteau mis en œuvre.

Dosages de l'acide HCN *dégagé par divers échantillons de tourteaux de lin du commerce.*
(Résultats rapportés à 1000 g de tourteau.)

Tourteau examiné.	Mis à macérer seul.	Mis à macérer avec levure de brasserie D.	levure de brasserie A.	levure de boulangerie.	graines de lin fraîches broyées.
Tourteau de lin (Argentine n° 2)...	0,10	0,20	0,20	0,28	0,32
» » (Dieppe n° 3)......	0,05	0,16	0,19	0,38	0,37
» » (Jouy n° 8)........	0,06	0,11	-	0,38	0,39
» » (Extraction n° 9)...	0,06	0,10	0,11	0,36	0,36
» » (Expeller n° 10)....	0,05	0,19	0,16	0,40	0,35

(*) Naturellement lorsqu'on fait usage de graines de lin broyées, on doit, au préalable, déterminer la quantité de HCN apportée par les 2 g de graines ajoutées de façon à pouvoir faire la correction nécessaire.

De la lecture des données numériques qui figurent dans le tableau ci-dessus il résulte :

1° que la levure de brasserie ne décompose que faiblement et incomplètement le linamaroside contenu dans les tourteaux de lin du commerce;

2° qu'au contraire, la levure de boulangerie apporte avec elle de la linase en quantité plus grande et que son activité biochimique vis-à-vis du linamaroside est en tous points comparable à celle du ferment qui existe dans la graine de lin fraîche. Nous avons reconnu, en outre, que la linase de la levure de boulangerie est tout aussi sensible à l'action de la chaleur que celle des graines de lin, caractère qui la différencie de l'émulsine des amandes douces qui est beaucoup plus thermorésistante.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3272; 245, 1957, p. 361 et 1743; 244, 1957, p. 2091.
(2) *Comptes rendus*, 117, 1893, p. 383.
(3) *J. Pharm. et Chim*, [5], 28, 1893, p. 11 et 385.
(4) *Berichte d. d. chem. Ges.*, 27, 1894, p. 2985 et 3479.
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 73, 1912, p. 64.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques saponosides cristallisés de* Mollugo nudicaulis *Lamk.* (*Aizoacées*). Note de M. Antoine Sosa, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur a isolé de *Mollugo nudicaulis* six saponosides cristallisés, de saveur très amère. Les uns contiennent trois oses différents dont le rhamnose, le glucose, le galactose ou l'arabinose et les autres un seul ose (glucose ou arabinose). Leurs aglycones appartiennent soit à la série stérolique ($C_{27}H_{42}O_4$, $C_{27}H_{44}O_6$), soit à la série triterpénique ($C_{30}H_{50}O_5$), soit à un autre groupe ($C_{25}H_{38}O_3$, $C_{26}H_{44}O_6$, $C_{33}H_{54}O_4$).

Dans un récent travail sur un flavonoloside isolé du complexe plombique de *Mollugo nudicaulis* (1) j'ai rapporté qu'il était accompagné d'une autre substance glucosidique (composé A du tableau). Nous décrirons aujourd'hui ce dernier corps ainsi que cinq autres hétérosides (B, C, D, E, F) isolés à l'état cristallisé à partir du filtrat séparé du complexe plombique. Le mode opératoire utilisé pour le fractionnement hétérosidique peut être résumé comme suit. L'extrait alcoolique de la plante, agité à l'éther, est déféqué au sous-acétate de plomb : on a ainsi un précipité plombique (I) et un filtrat (II) qui mousse abondamment sous pression réduite. L'extrait méthanolique de (I), débarrassé de l'excès de plomb, abandonne d'abord un saponoside A, puis dans les eaux mères le flavonoloside déjà décrit.

Saponosides				Sapogénols	
Nom.	F (bloc) (°C).	Réaction avec SO_4H_2.	Sucres.	Formule.	F (bloc). (°C).
A.........	269	Rouge	Rh-Gal-Gl (ou Ar)	$C_{30}H_{50}O_5$	206-207
B.........	293-294	Jaune	Gl	$C_{27}H_{42}O_4$	287-288
C.........	241	»	Ar	$C_{25}H_{38}O_3$	298
D.........	247-248	Orangé	Rh-Gl-Ar	$C_{26}H_{44}O_6$	239
E.........	285-286	Rouge	Rh-Gl-Gal	$C_{27}H_{44}O_6$	221
F.........	304	»	Rh-Gl-Ar	$C_{33}H_{54}O_4$	154

D'autre part le filtrat (II) est saturé par H_2S, puis à nouveau filtré : dans le précipité de PbS reste absorbé un autre saponoside B qu'on entraîne par l'eau et par l'alcool. Finalement le filtrat (II *a*) séparé du SPb est distillé à sec, sous vide. Le sirop est repris à chaud : 1° par l'acétone + 7 % d'eau; 2° par l'acétate d'éthyle saturé d'eau : ces deux solvants conduisent à un même saponoside C. On continue l'extraction du sirop avec de l'acétone de plus en plus riche en eau : 3° avec l'acétone + 15 % d'eau on obtient le saponoside D; 4° l'acétone contenant 20 % d'eau aboutit aux saponosides E et F; ce dernier se sépare des eaux mères de cristallisation de E.

Saponosides. — Ils ont été purifiés par recristallisation dans l'éthanol à 90 %, l'acétone + 5 à 15 % d'eau, l'acétate d'éthyle saturé d'eau, l'acétone + CH_3OH (1 : 1) + 5-10 % d'eau. Les rendements en produits purs varient de 10 (F) à 300 mg (D) à partir de 1 kg de plante sèche.

Propriétés. — Ils sont tous incolores, se présentent à l'état cristallisé, et ont un goût très amer. Leur point de fusion oscille entre 241 et 304° (*voir* tableau). Le $[\alpha]_D^{20}$ de A et C est faiblement lévogyre : — 10° et — 14° respectivement (leurs aglycones sont dextrogyres; *voir* plus loin).

Leur pouvoir aphrogène est élevé pour A et D, moyen pour E et F, et bas pour B et C. Étant donné la très faible solubilité de ces substances dans l'eau, la détermination précise de leur indice hémolytique (sur du sang de lapin défibriné, à pH 7,4) présente quelques difficultés : néanmoins les saponosides A et B semblent être les plus actifs (I. H. env. 1/32 000 et 1/16 000), suivent D et E.

Analyse élémentaire (%). — (A) : C 54,33; H 9,06. (B) : C 60,68; H 8,92. (E) et (F) : C 55,4; H 8,8. Ils ne renferment pas d'azote.

Hydrolyse. — Les hétérosides ont été dédoublés par chauffage sur bain-marie (2 h), avec HCl 2N ou H_2SO_4 1,5 N. Nous avons pu ainsi : 1° Caractériser la partie glucidique par chromatographie sur papier en utilisant cinq systèmes solvants différents [2]; ces sucres divers sont : le glucose (Gl), le galactose (Ga), le rhamnose (Rh) et l'arabinose (Ar) (*voir* tableau). 2° Isoler, analyser et déterminer la formule brute des aglycones respectifs (sapogénols).

Ces saponosides et leurs sapogénols donnent tous les réactions colorées (plus ou moins nuancées) des composés stéroïdiques et triterpéniques : réaction à l'acide sulfurique concentré, réaction de Liebermann, chlorure de thionyle + trace de $SbCl_3$ (Noller), acide trichloracétique + $CHCl_3$ sur papier, etc.

Au point de vue glucidique, ces saponosides peuvent être classés en deux groupes qu'on peut différencier à l'aide de deux réactifs : H_2SO_4 concentré, sur les cristaux, et l'acide trichloracétique + $CHCl_3$ sur papier : *a.* Ceux qui possèdent un seul sucre : glucose (B), arabinose (C); réaction colorée : jaune et jaune pâle. *b.* Tous les autres qui possèdent au moins trois sucres différents (A, D, E, F); réaction colorée rouge et violacée respectivement. Parmi ces derniers on remarque la présence constante du rhamnose, presque constante du glucose, puis celle du galactose et de l'arabinose, suivant les cas. On peut remarquer l'*action solvante sélective* de l'acétone contenant 7 % d'eau pour l'extraction du saponoside C (un seul ose, l'arabinose), alors que pour extraire les saponosides suivants à trois oses différents (D, E, F) il a fallu utiliser l'acétone plus fortement hydratée (15-20 % d'eau).

Sapogénols. — Le taux d'aglycone isolé des saponosides est variable : 43,9 pour E, 49,2 pour A et 50,6 % pour B. Ils ont été purifiés par cristallisation dans l'éthanol et l'acétone hydratés puis dans l'acétone $+CH_3OH+H_2O$: petits cristaux incolores fondant entre 154 et 298° (le point de fusion est généralement inférieur à celui du saponoside correspondant). A et C sont dextrogyres : $[\alpha]_D^{20}$ + 23 et + 77° respectivement (dans CH_3OH).

Ils sont insaturés et fixent du brome dans le Cl_4C. Ils contiennent au

moins un groupe carbonyle (*voir* spectres infrarouges) dosable par photocolorimétrie avec la méthode à la dinitro-2.4 phénylhydrazine de Lappin et Clark (1951); nous avons isolé d'ailleurs le dérivé cristallisé correspondant au sapogénol A.

Deux de ces sapogénols appartiennent au groupe stérolique, en C_{27} : celui du saponoside B, $C_{27}H_{42}O_4$ combiné à un seul ose (glucose) et celui du saponoside E, $C_{27}H_{44}O_6$ combiné à trois oses différents. Les quatre autres sapogénols appartiennent soit à la série triterpénique, en C_{30} : aglycone du saponoside A, $C_{30}H_{50}O_5$, combiné à trois oses, soit à un autre groupe non classé : le sapogénol C, $C_{23}H_{38}O_3$, combiné à un seul sucre (arabinose), le sapogénol D, $C_{26}H_{44}O_6$ uni à trois oses, et finalement le sapogénol F, $C_{33}H_{54}O_4$, combiné aussi à trois sucres différents.

Analyse des sapogénols (%). — (A) : $C_{30}H_{50}O_5$, calculé %, C 73,43; H 10,27; trouvé %, C 73,74-73,41; H 10,08-10,19. (B) : $C_{27}H_{42}O_4$; calculé %, C 75,31; H 9,83; trouvé %, C 75,52-75,28; H 10,03-9,89. (C) : $C_{23}H_{38}O_3$, calculé %, C 76,19; H 10,57; P. M. 362,5; trouvé %, C 76,30-76,39; H 10,34-10,49; P. M. 350. (D) : $C_{26}H_{44}O_6$, C 68,99; H 9,80; P. M. 452,6; trouvé %, C 69,16-69,03; H 9,73-9,70; P. M. 422. (E) : $C_{27}H_{44}O_6$, calculé %, C 69,79; H 9,55; trouvé %, C 69,82-70,07; H 9,42-9,68. (F) : $C_{33}H_{54}O_4$, calculé %, C 76,99; H 10,57; trouvé %, C 77,04-76,85; H 10,51-10,65.

Spectres d'absorption. — Dans l'ultraviolet les sapogénols B et D présentent dans l'éthanol un maximum d'absorption vers 255 mμ (ε 6 890 et 4 480 respectivement) et un minimum à 220 mμ. La glucosidification du sapogénol B déplace le λ_{max} vers 281 mμ ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ 0,48 au lieu de 160). Le λ_{max} du sapogénol C est à 250-255 mμ (ε 3 300) et le λ_{min} à 220-225 mμ.

Dans l'infrarouge les sapogénols E et A présentent une forte bande d'absorption à 1 695 cm^{-1}; par glucosidification elle est déplacée vers 1652 cm^{-1} (saponoside A). Le sapogénol D a deux bandes d'absorption à 1628 (moyenne) et 1662 cm^{-1} (forte) lesquelles sont placées à 1624 et 1673 cm^{-1} dans le sapogénol C (avec 2 épaulements à 1686 et 1660 cm^{-1}).

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1699.

(2) Isopropanol/acétate d'éthyle/eau (7 : 1 : 2); acétate d'éthyle/pyridine/eau (2 : 1 : 2); *n*-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5); *n*-butanol saturé d'eau; alcool amylique saturé d'eau.

C. N. R. S. (Laboratoire de Génétique Formelle; Gif-sur-Yvette; S. O.)

PHYSIOLOGIE. — *Effets de l'administration de divers glucides sur l'utilisation calcique et sur la calcémie du jeune Rat préalablement carencé en calcium.* Note de Mlle Yvonne Dupuis et M. Paul Fournier, présentée par M. Robert Courrier.

De jeunes rats, préalablement soumis à une déficience calcique, reçoivent ensuite des régimes normalement pourvus en calcium. L'introduction, dans ces régimes, de lactose, de D- ou de L-xylose, accroît la rétention calcique et accélère le retour de la calcémie à sa valeur normale.

Introduit dans la ration du jeune Rat préalablement soumis à un régime déficient en calcium, le lactose accélère le retour de la calcémie à son niveau normal [1]. Cet effet, récemment mis en évidence par Y. Dupuis, est à rapprocher de celui, beaucoup plus intense, de la vitamine D. L'influence du lactose sur la calcémie serait-elle due à une contamination du glucide par une vitamine dont le lait est bien pourvu ? Pourtant, des chercheurs américains observent que du lactose, soigneusement purifié, possède des propriétés antirachitiques [2]. On peut aussi envisager la question de la spécificité de l'action du lactose en expérimentant au moyen d'autres corps, d'activités physiologiques semblables. Divers composés influencent, comme le lactose, les échanges calciques [3]. Parmi ces composés, le D-xylose, obtenu par hydrolyse des xylanes et le L-xylose, préparé par synthèse, semblent ne pas pouvoir contenir de vitamine D. L'effet de ces pentoses sur l'utilisation du calcium et sur la calcémie sera comparé, d'une part à l'action du lactose, d'autre part à celle de l'amidon pris comme type de glucide énergétique.

Conditions expérimentales. — Dans une première période d'une durée de 16 jours, 86 rats albinos, d'un poids compris entre 53 et 65 g, sont soumis à un régime « témoin » de faible teneur en calcium (50 mg pour 100 g). A la fin de cette période, un lot « témoin » de six animaux est sacrifié.

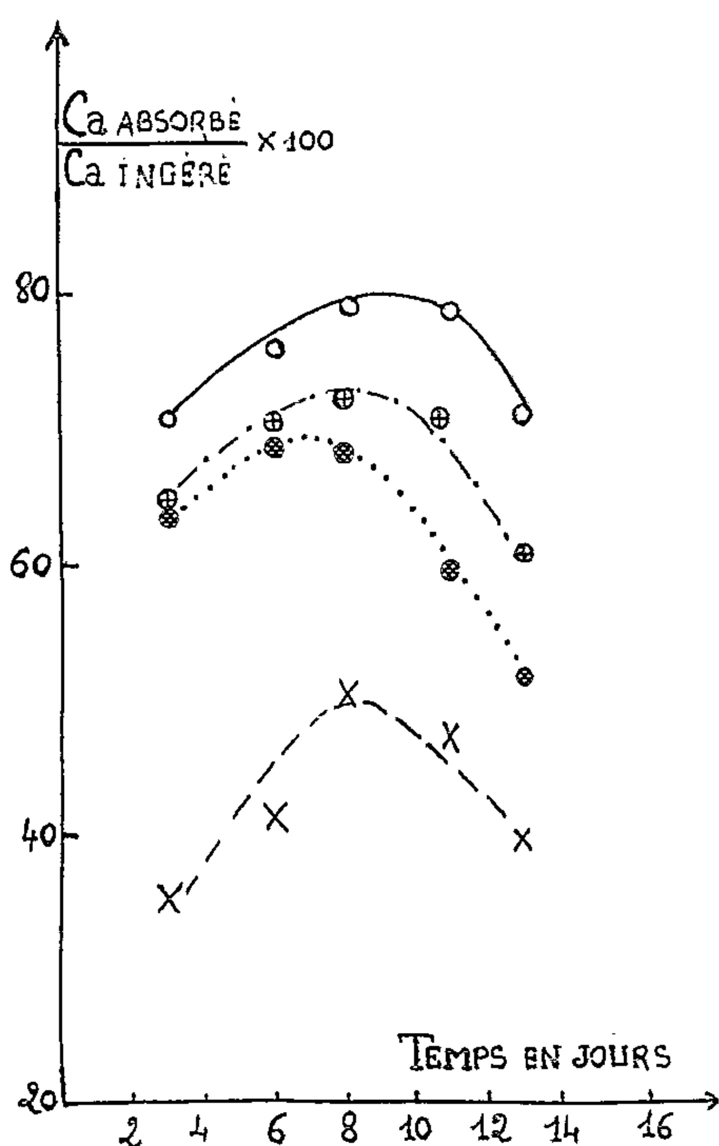
	Désignation des régimes.				
	Témoin.	Amidon.	Lactose.	D-xylose.	L-xylose.
Caséine brute	15	15	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8	8	8
Amidon	72	70,5	58,5	64,5	64,5
Autre glucide	0	0	12	6	6
Levure sèche	3	3	3	3	3
Mélange salin (*)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CO_3Ca	0	1,5	1,5	1,5	1,5
O_2Ti	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

(*) Il dérive de celui de Hubbel [4] par suppression de CO_3Ca.

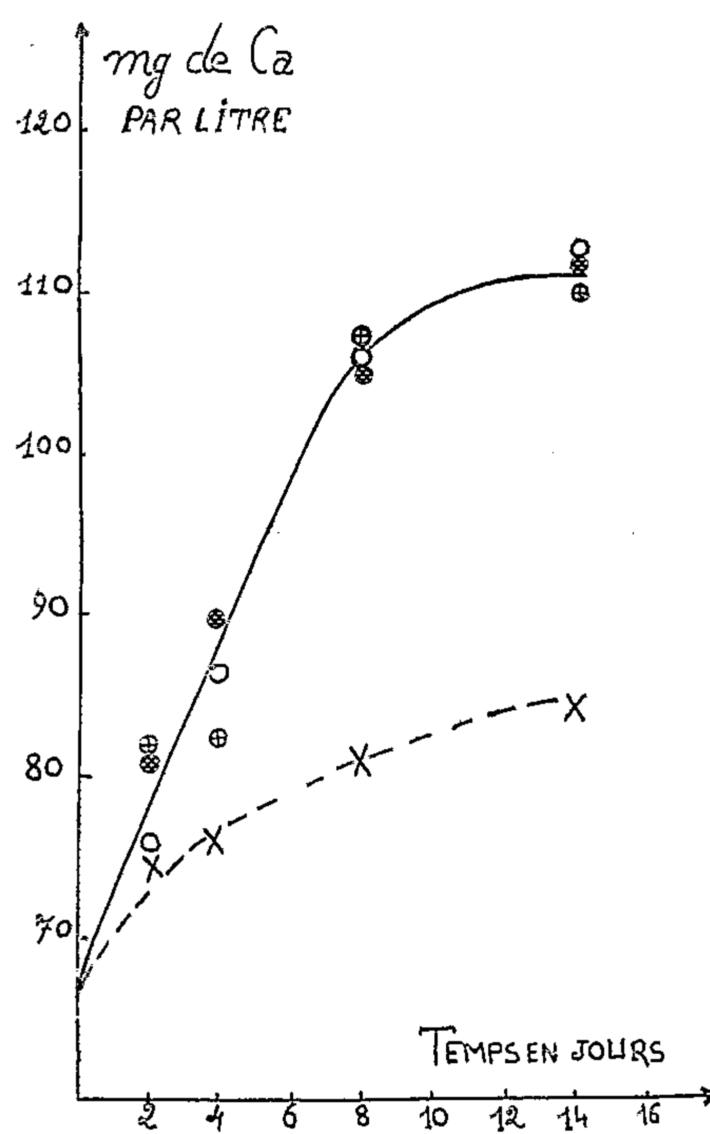
Dans la seconde période, les 80 animaux survivants, répartis également en quatre lots, reçoivent une quantité normale de calcium. D'après le

caractère particulier du régime, ces lots sont nommés « amidon », « lactose », « D-xylose » et « L-xylose ». La composition centésimale des régimes figure dans le tableau.

Dès l'administration des régimes calciques, cinq animaux de chaque lot sont introduits dans des dispositifs individuels qui permettent la récolte séparée des urines et des fèces. En divers temps de la seconde période, le dosage du calcium dans les régimes et dans les excréments permet le calcul des bilans calciques. Les 20 animaux de chaque lot sont



Graphique 1. — Variations du coefficient d'absorption intestinale du calcium.



Graphique 2. — Variations de la calcémie.

× × lot « amidon »; ○○ lot « lactose »; ⊕⊕ lot « D-xylose »; ●● lot « L-xylose ».

sacrifiés par groupes de cinq, après avoir reçu les régimes calciques pendant 2, 4, 8 ou 14 jours. La teneur du sérum en calcium est déterminée d'après la technique de Kingsley et Robnett ([3]).

Résultats. — Le graphique 1 fait état, pour chaque lot, des variations du coefficient d'absorption du calcium : sous l'effet de l'ingestion de lactose, de D- ou de L-xylose, l'absorption intestinale est accrue. Malgré une augmentation de l'excrétion urinaire, l'accroissement de l'absorption conduit à une forte élévation de la rétention.

L'administration du régime déficient en calcium abaisse la teneur du sérum en calcium à 67 mg/l (la teneur normale est de 110 mg). La composition glucidique des régimes normalement pourvus en calcium influence très différemment l'évolution de la calcémie. Lorsque l'amidon est pratiquement le seul glucide alimentaire, le taux de calcium sanguin s'élève

si lentement que, en fin d'expérience, il ne dépasse pas 84 mg pour 1000 ml, valeur toujours très éloignée de la normale, alors que le rétablissement de la calcémie chez les animaux des trois autres lots est complet (111 mg). Après 2 jours d'administration des régimes calciques, la calcémie des rats qui reçoivent du lactose, ou l'un ou l'autre des xyloses, est déjà plus élevée que celle des animaux dont le seul glucide alimentaire est l'amidon. La différence ne fait que croître très régulièrement : dès le 8e jour, la valeur de la calcémie est presque redevenue normale pour les animaux de ces trois lots (106 mg). Et les résultats sont si proches les uns des autres que le graphique 2 ne fait état que d'une même courbe pour représenter les effets de l'ingestion du lactose, du D- ou du L-xylose sur la teneur du sérum en calcium.

La comparaison des tracés des graphiques 1 et 2 permet de dégager l'existence d'une crise calcique, violente et passagère, beaucoup plus intense pour les rats des lots « lactose », « D- » et « L-xylose ». Pendant environ une semaine, l'absorption (et la rétention) de calcium croissent de jour en jour, tandis que la calcémie s'élève brutalement chez les animaux de ces trois lots. Après le 8e jour, l'absorption calcique s'abaisse graduellement et la calcémie ne subit plus que de faibles variations.

Conclusions. — Il est difficile de choisir entre les diverses raisons qui permettraient d'interpréter l'action de certains glucides sur l'utilisation du calcium et sur le rétablissement à son niveau normal d'une calcémie préalablement déprimée par déficience calcique. Mais la spécificité des effets du lactose, du D-xylose et du L-xylose sur la condition calcique de l'organisme consolide la proposition faite par l'un de nous de distinguer un groupe de composés dits de « structure ».

(1) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1852.
(2) O. Kline, J. Keenan, C. Elvehjem et E. Hart, *J. Biol. Chem.*, 98, 1932, p. 121.
(3) P. Fournier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.
(4) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(5) G. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Path.*, 27, 1957, p. 223.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition,*
16, *rue de l'Estrapade, Paris,* 5e.)

NUTRITION. — *Effets nutritionnels de la prolactine comparés à l'action des placenta laissés* in utero *chez la Ratte castrée. Étude des courbes pondérales et des bilans.* Note de M[lle] GENEVIÈVE BOURDEL et M. RAYMOND JACQUOT [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'administration à la Ratte de prolactine après interruption de la gestation et castration permet le maintien de manifestations anaboliques dont les caractéristiques (variations de poids vif et rétentions azotées) diffèrent cependant de celles qu'on observe après dissociation fœto-placentaire.

Grâce à la technique de la dissociation fœto-placentaire, nous avons pu mettre en évidence le rôle primordial du placenta dans le maintien de l'anabolisme gravidique au cours de la deuxième partie de la gestation chez la Ratte castrée [2]. Or, d'après Mayer et Cannivenc [3], l'une des principales hormones placentaires du Rat a des propriétés biologiques semblables à celles de la prolactine. De fait, l'administration de cette hormone à la Ratte entière ou castrée nous avait déjà donné des réponses nutritionnelles encourageantes [4]; mais l'échantillon utilisé n'avait pas la pureté désirable. Le Professeur C. H. Li nous a envoyé un échantillon de prolactine préparé dans son laboratoire de l'Université de Berkeley [5]. Son titre en dit le haut degré de purification : 35 U. I./mg.

Conditions expérimentales. — Une vingtaine de rattes adultes sont mises à un régime équilibré contenant 22 % de caséine supplémentée en cystine. Après un mois de prépériode au cours de laquelle on s'assure de la stabilisation des poids et des ingesta, les rattes sont accouplées et mises en cages à métabolisme. Au 13[e] jour de la gestation, on les répartit en quatre lots selon la nature de l'intervention pratiquée :

Lot 1 (4 rattes) : Interruption de la gestation par ablation de l'œuf entier et castration.

Lot 2 (7 rattes) : Interruption de la gestation et castration comme ci-dessus, puis injection sous-cutanée quotidienne de 100 U. I. de prolactine par animal (8 jours).

— Lot 3 (5 rattes) : Dissociation fœto-placentaire et castration.

— Lot 4 (4 rattes) : suppression de deux fœtus en laissant en place le reste des portées (gestation normale).

Du point de vue technique, l'expérience se décompose ainsi :

— 12 jours de récolte des urines et des fèces (3 périodes de 4 jours) avant l'intervention;

— 8 jours de récolte (4 périodes de 2 jours) après l'intervention.

Variations du poids vif. — La figure 1 rend compte de l'évolution du poids vif pendant les deux parties de l'expérience.

Avant les interventions, tous les animaux présentent une nette augmentation de poids qui, sans raison apparente est plus faible pour le lot 2.

Après les interventions, il y a un fléchissement chez tous les sujets suivi des réactions suivantes :

Dans le lot 1 (interruption de gestation) la perte de poids due au choc opératoire se poursuit les jours suivants et aucun animal ne regagne ce qu'il a perdu. Le lot 2 qui reçoit de la prolactine réagit différemment et reprend du poids très rapidement. Le lot 3 qui possède des placenta fonctionnels accuse une remontée pondérale régulière et continue. C'est dans le lot 4 néanmoins (gestantes vraies) que l'accroissement pondéral est le

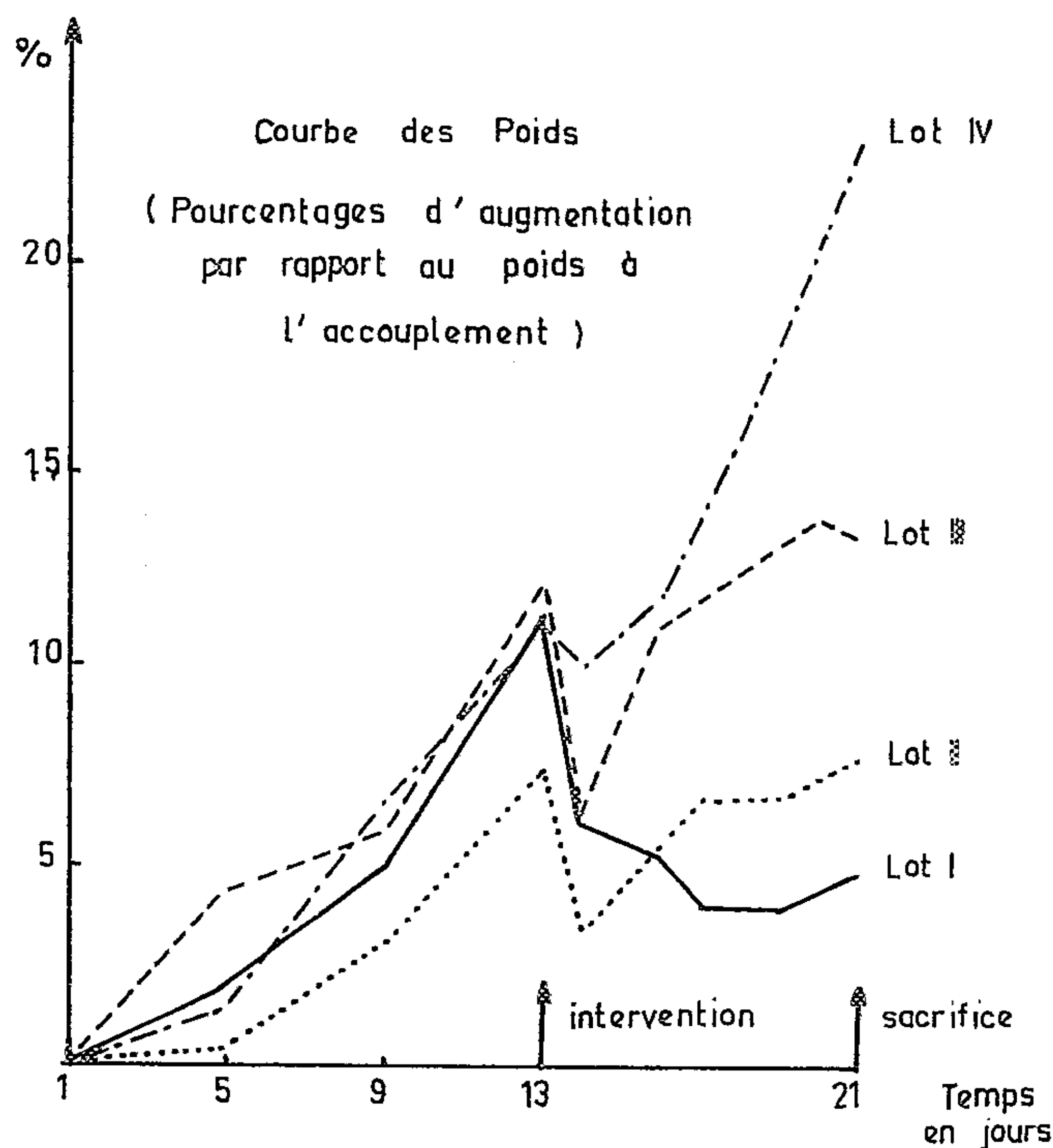


Fig. 1.

plus considérable. L'administration de prolactine se montre donc capable de freiner nettement la perte de poids vif qu'entraînent l'ablation de l'œuf et la castration (lot 2); son effet est cependant moins accusé que celui des hormones sécrétées par le placenta (lot 3).

Bilans azotés. — Le tableau I rend compte des rétentions globales et journalières d'azote.

Il n'y a pas de relations évidentes entre les variations du poids vif et celles du bilan azoté. C'est là un fait souvent mentionné et particulièrement visible dans les deux phases de l'expérience. Après intervention, le lot 1 (interruption de gestation) subit une chute très marquée des rétentions azotées qui tendent à revenir au niveau de l'équilibre. A l'opposé, le lot 4 (gestantes vraies) maintient intactes ses possibilités anaboliques et accuse jusqu'à la fin de forts gains d'azote. Entre ces extrêmes, se situent les deux autres lots avec quelques nuances particulières.

Le calcul statistique donne les résultats suivants :

— différences hautement significatives ($P < 0{,}01$) entre les lots 2 et 1;

— différences non significatives ($P > 0{,}50$) entre les lots 2 et 4;

— enfin la valeur de P trouvée dans la comparaison des lots 3 et 1, n'atteint pas le seuil de la signification ($0{,}05 < P < 0{,}10$). Toutefois les résultats obtenus précédemment ([2]) et ([6]), nous autorisent à considérer comme valables les différences observées entre les lots 1 et 3.

TABLEAU I.

Valeurs des rétentions azotées moyennes.

	Avant intervention (12 jours).		Après intervention (8 jours).	
	N (mg) total retenu par rat.	N (mg) retenu par rat et par jour.	N (mg) total retenu par rat.	N (mg) retenu par rat et par jour.
Lot 1 (interruption de gestation + castration)	494	41	86	11
Lot 2 (interruption de gestation + castration + prolactine)	536	45	248	31
Lot 3 (dissociation fœto-placentaire)	717	66	175	22
Lot 4 (gestation)	696	58	466	58

Conclusions. — Le comportement nutritionnel des rattes maintenues en gestation diffère profondément de celui des femelles ayant subi l'interruption de la gestation et la castration; les comportements des animaux soumis à la dissociation fœto-placentaire et des sujets castrés traités à la prolactine occupent une place intermédiaire du point de vue des facultés anabolisantes. Toutefois, il existe des différences dans ces deux derniers cas. Alors que l'influence des placenta est particulièrement évidente en ce qui concerne les gains de poids vif, celle de la prolactine s'inscrit surtout au niveau de la rétention azotée. Nos résultats expérimentaux plaident bien en faveur du rôle joué par la prolactine dans le maintien de l'anabolisme gravidique; néanmoins, il serait hasardeux de ramener l'action complexe du placenta à la seule intervention d'une unique hormone, à savoir la prolactine.

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurin.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 552.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1067.
(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1463.
(5) *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 197.
(6) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 310.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dégradation de l'acide glycéro-inositophosphatidique (phosphatidylinositol) par l'acide acétique chaud.* Note (*) de

Mlle Marguerite Faure, Mme Marie-Joséphe Coulon-Morelec, et M. Jean Le Cocq, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Lorsqu'on chauffe à 100° les sels de l'acide glycéro-inositophosphatidique dans de l'acide acétique à 98-99 %, la molécule de ce phosphatide est scindée exclusivement au niveau de la liaison glycérol-acide phosphorique. On obtient des diglycérides et un diester inositomonophosphorique [α]D — 19° qui secondairement donne un monoester inositomonophosphorique optiquement inactif.

On utilise dans ce travail, des inositophosphatides (I) isolés du germe de blé ou du muscle cardiaque sous la forme de sel de sodium cristal-

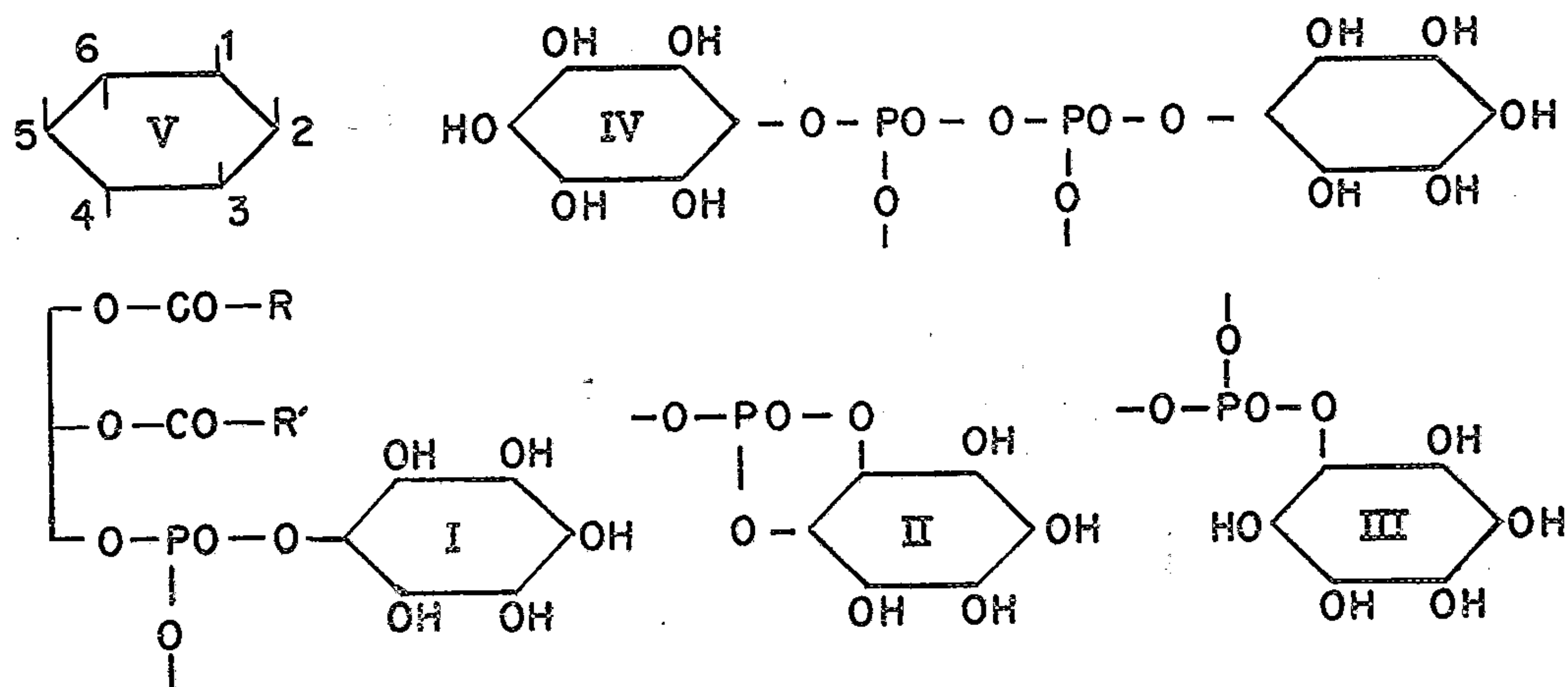


Fig. 1.

lisé (¹), (²). On chauffe à 100° pendant 30 mn la solution à 1 % du glycéro-inositophosphatidate de baryum dans de l'acide acétique à 98-99 %. Les inositophosphates précipitent; les diglycérides et le phosphatide non décomposé demeurent en solution.

Pour purifier les inositophosphates, on les lave avec du chloroforme, puis on traite leur solution aqueuse avec ce même solvant pour extraire les lipides qui les souillent; ensuite, on les précipite 2 fois de leur solution par addition de 4 vol d'éthanol-éther 1 : 1, afin d'éliminer toute trace d'acide acétique. On sature les fonctions acide phosphorique libres avec de la baryte. Les sels de baryum des mono (III) et diesters (II) phosphoriques de l'inositol sont séparés grâce à l'insolubilité du premier composé dans l'alcool à 50° et à la solubilité du second dans ce solvant. Le monoester (III) est purifié en le précipitant à nouveau, 2 fois, de sa solution aqueuse par un égal volume d'éthanol. Le diester (II) est obtenu à l'état pur en le précipitant, 3 fois, de sa solution aqueuse à 15 % par des concentrations en éthanol comprises entre 57 et 90 %. Les analyses effectuées

selon les techniques décrites antérieurement ([3]) donnent les résultats suivants :

Monoester inositomonophosphorique $C_6H_{11}O_9PBa$. Calculé %, P 7,8; Ba 34,6; inositol 45,5; glycérol 0; trouvé %, P 7,4; Ba 32,3; inositol 45,6; glycérol < 0,3.

Diester inositomonophosphorique $C_6H_{10}O_8PBa_{0,5}$. Calculé %, P 10,01; Ba 22,2; inositol 58; trouvé %, P 10,1; Ba 23; inositol 61,6.

Ce deuxième composé est vraisemblablement un diester phosphorique cyclique et non un diinositopyrophosphate (IV) qui répond à une formule brute très voisine, $C_{12}H_{22}O_{17}P_2Ba$. En effet, l'oxydation periodique du monoester inositophosphorique donne un composé dialdéhydique très instable CHO—CH (OPO_3^{--})—CHO dont tout l'acide phosphorique est libéré sous la forme d'acide minéral à la température du laboratoire. Ce phénomène ne se produit pas avec le deuxième composé, ce qui montre que l'inositol est lié à l'acide phosphorique par plus d'un de ses carbones.

La solution aqueuse du sel de sodium du monoester est dépourvue de pouvoir rotatoire ($c = 6,2$); celle du diester est lévogyre $[\alpha]_D - 19^o$ ($c = 5,8$).

Dans la solution acétique du phosphatide, on ne décèle aucun acide gras libre. On a seulement des diglycérides et du phosphatide non décomposé. Après élimination de l'acide acétique, on sépare le glycéro-inositophosphatidate de baryum grâce à son insolubilité dans l'éther-éthanol 1 : 3 chaud. On dose dans la solution alcooléthérée le glycérol et les acides gras à l'aide de techniques décrites précédemment ([3]). Diglycérides : acides gras/glycérol, calculé 2; trouvé 2,02. On peut séparer par des cristallisations fractionnées dans l'éther-éthanol 1 : 3 et dans l'hexane des produits qui diffèrent entre eux par leur indice d'iode : de 97 à plus de 112. Les cristaux les moins solubles et la fraction non cristallisée la plus soluble sont constitués par des diglycérides : acides gras/glycérol = 2,06 et 2,01 respectivement. Ces diglycérides renferment tous un mélange d'acides gras solides et liquides; ceci permet de supposer que toutes les molécules de l'inositophosphatide renferment un acide gras saturé et un acide gras non saturé.

Après 30 mn de chauffage du glycéro-inositophosphatidate de baryum dans l'acide acétique, les proportions moléculaires approximatives des divers produits de la réaction sont : phosphatide non décomposé, 0,9; diglycéride, 6; diester inositophosphorique 2; monoester inositophosphorique, 4. Pour étudier la formation des deux types d'inositophosphates en fonction du temps, nous avons utilisé une technique chromatographique sur papier : ascendante-solvant, éthanol-eau-ammoniaque conc. 7 : 3 : 0,2; coloration, réactif de l'acide phosphorique et lumière ultraviolette; R_f diester cyclique, 0,65; R_f monoester, 0,35. La solution acétique à 10 % du sel de sodium est chauffée à 100°; après des temps variables, on sépare le précipité d'inositophosphates, on le lave avec de l'éther, on le dissout dans un petit volume d'eau et on l'analyse. Le précipité d'inositophosphates

devient visible après 10 mn; il renferme principalement du diester. La quantité d'inositophosphates augmente progressivement, mais le rapport : diester/monoester décroît; après 2 h, alors que le phosphatide est entièrement décomposé, il ne reste plus qu'une faible proportion de diester. Ces faits montrent que, lors de la libération des diglycérides, il se forme le diester inositophosphorique, puis que ce diester est décomposé pour donner le monoester. Nous avons tenté d'augmenter le rendement en diester cyclique par rapport au monoester en opérant en milieu parfaitement anhydre; dans ces conditions, la réaction se complique de phénomènes d'acétylation. Par contre, dans les conditions décrites ci-dessus, il n'y a aucune fixation d'acide acétique ni sur l'inositol ni sur les diglycérides.

Ces observations permettent de préciser la position de l'acide phosphorique sur l'inositol dans le phosphatide. Bien que le ou les monoesters formés lors de la dégradation du phosphatide soient dénués d'activité optique, l'obtention d'un phosphate d'inositol doué de pouvoir rotatoire indique que la liaison phosphate n'aboutit pas sur l'inositol (V) aux positions 2 ou 5 situées dans le plan de symétrie de cette molécule. Par ailleurs, les travaux de Brown et coll. [4] et ceux de Posternak [5] montrent qu'un phosphate cyclique d'inositol se forme plus facilement entre 2 OH cis qu'entre 2 OH trans et que la formation d'une forte proportion d'inositophosphates lors de l'hydrolyse du phosphatide indique que l'un des 3 OH cis de l'inositol est engagé dans la liaison ester phosphorique. Nos résultats indiqueraient alors que cette liaison se fait en 1 (ou 3) et que le diester obtenu serait le phosphate cyclique-1.2 (ou 3.2). Nous tentons actuellement de vérifier cette hypothèse; nous signalons seulement que, par chromatographie sur papier (ascendante; isopropanol, ammoniaque conc., eau 70 : 3 : 27), notre diester se comporte d'une manière identique à celle du phosphate cyclique-1 (3).2 synthétisé par Posternak.

En conclusion, l'étude des produits obtenus par action de l'acide acétique chaud sur l'acide glycéro-inositophosphatidique confirme que ce phosphatide possède la structure d'un phosphatidylinositol et permet d'affirmer que l'inositol est lié à l'acide phosphorique par un carbone autre que le 2 ou le 5, vraisemblablement par le carbone 1 (ou 3).

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) M. J. Morelec-Coulon et M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 947.

(2) M. Faure et M. J. Morelec-Coulon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1067.

(3) M. J. Morelec-Coulon et M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1071 et 1307.

(4) D. M. Brown et coll., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1360.

(5) Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1891; 42, 1959, p. 390.

(*Institut Pasteur, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action inhibitrice successive des antipodes optiques de l'isoleucine sur une souche* Escherichia coli *Monod.* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par de précédents travaux [1] l'un de nous a pu montrer que les antipodes non naturels (série D) de certains aminoacides, et en particulier la D(—)-isoleucine, possédaient une action inhibitrice sur la croissance de certaines espèces bactériennes.

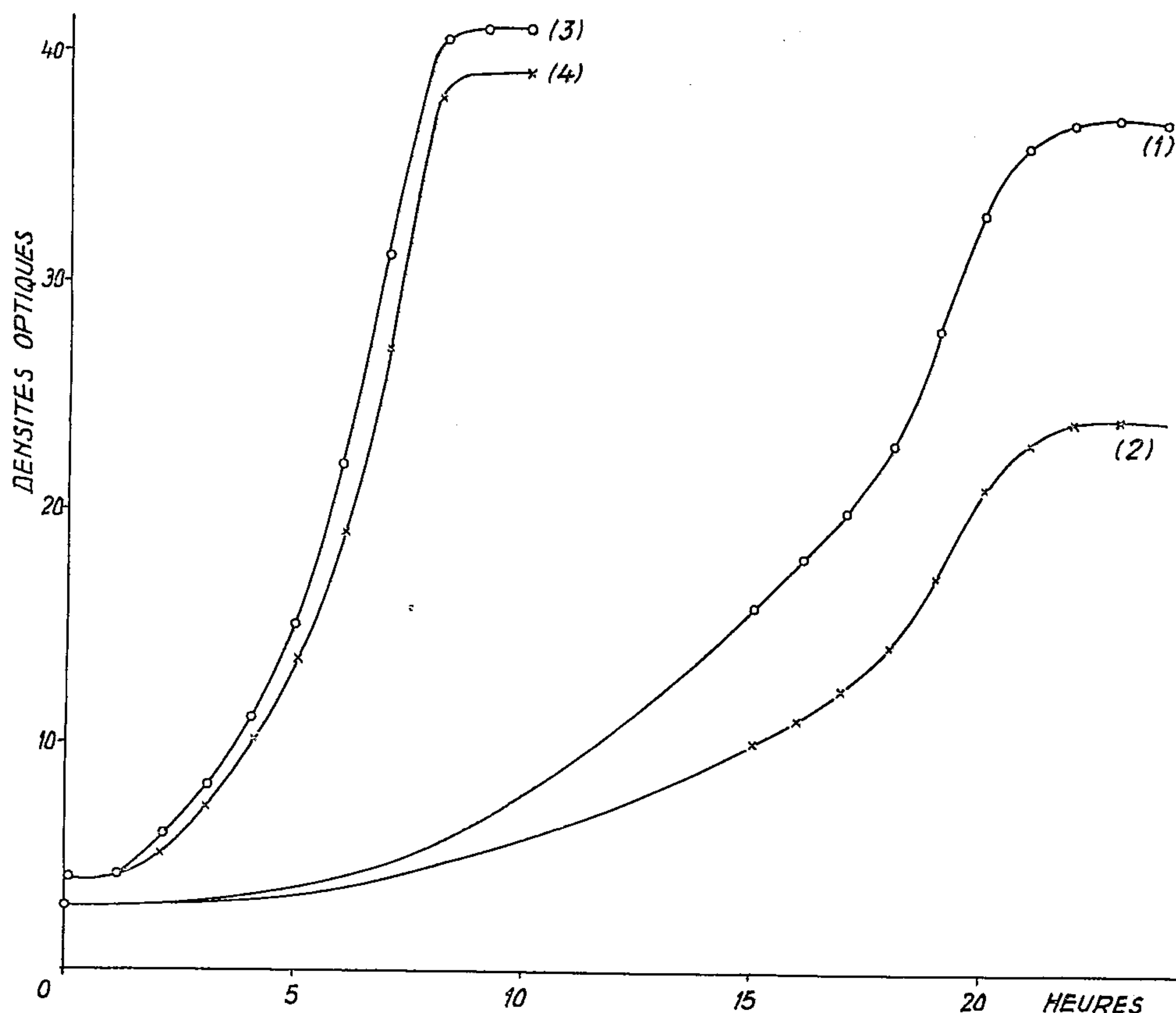


Fig. 1. — *Escherichia coli* Monod.
2e passage : milieu S (1), milieu S + D (—)-isoleucine (2);
9e passage : milieu S (3), milieu S + D (—)-isoleucine (4).

Dans notre milieu synthétique habituel [2] (nommé ici milieu S) nous avons introduit de la D(—)-isoleucine à la concentration de 3 ‰. Puis nous avons ensemencé des bactéries provenant d'une souche *Escherichia coli* Monod et avons suivi la croissance au moyen de l'appareil de Coleman. Au début un effet de ralentissement s'est produit (par rapport aux témoins), mais après douze passages successifs la souche s'est accoutumée à la présence de D(—)-isoleucine.

Nous avons alors repiqué dans un milieu S contenant cette fois non plus la D(—)-isoleucine mais la L(+)-isoleucine (antipode naturel) et nous avons observé un effet de ralentissement (par rapport aux témoins), puis au bout de cinq passages il y a eu accoutumance. Nous sommes alors

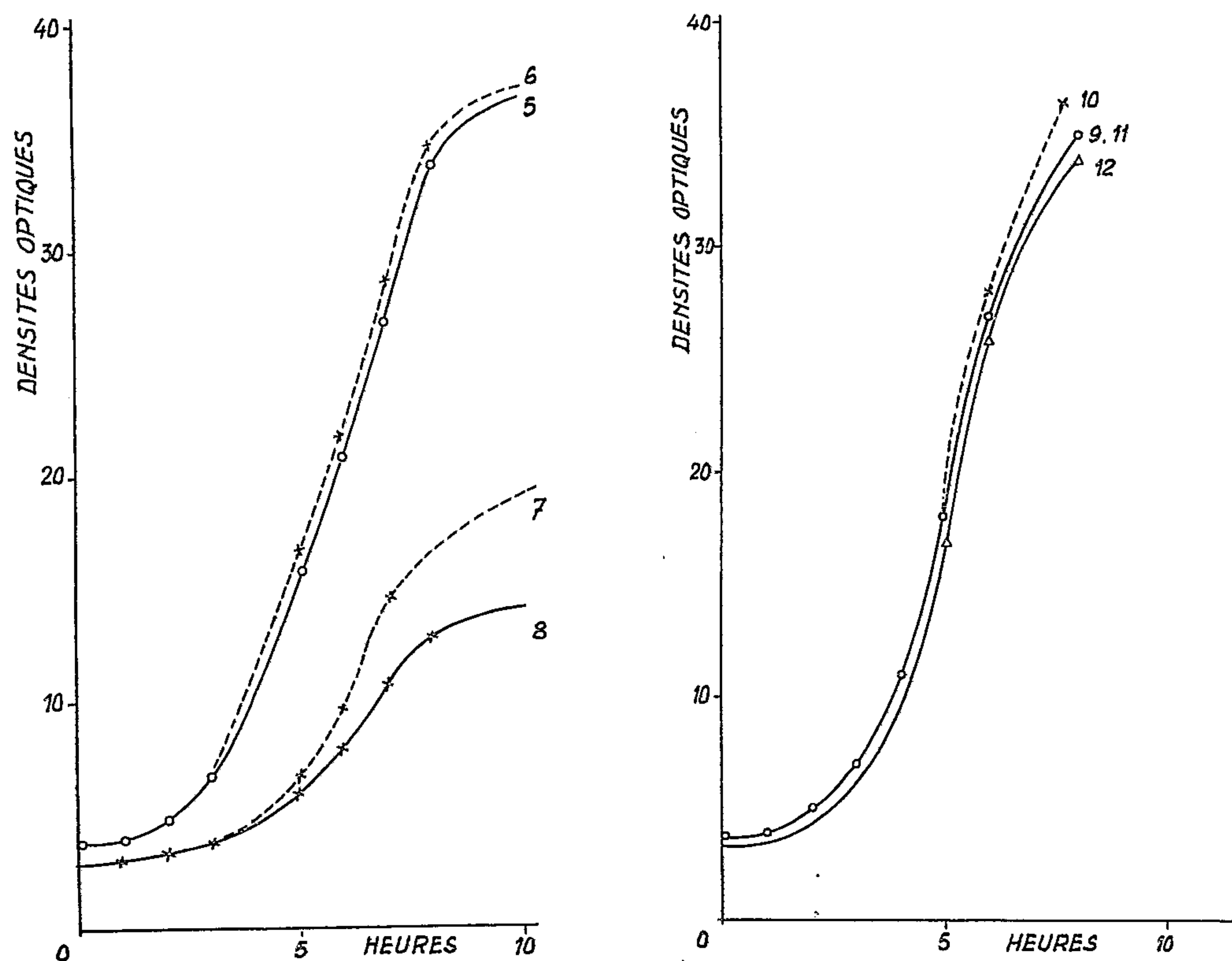


Fig. 2. — *Escherichia coli* Monod.

2e passage:
- souche ordinaire : milieu S (5), milieu S + L(+)-isoleucine (6),
- souche accoutumée à D(—)-isoleucine : milieu S (7), milieu S + L(+)-isoleucine (8);

5e passage:
- souche ordinaire : milieu S (9), milieu S + L(+)-isoleucine (10);
- souche accoutumée à D(—)-isoleucine : milieu S (11), milieu S + L(+)-isoleucine (12).

revenus sur D(—)-isoleucine comme pour la première expérience et avons retrouvé une inhibition, puis après une nouvelle accoutumance avons encore pu provoquer dans un milieu S+L(+)-isoleucine une nouvelle inhibition.

Les courbes que nous présentons permettent de se rendre compte plus aisément de ces inhibitions et accoutumances successives.

(1) J. Nicolle, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 252; 230, 1950, p. 144.

(2) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Influence des modifications expérimentales de l'équilibre acide-base sur les échanges cellulaires-extracellulaires et sur l'élimination rénale du phénobarbital chez le Chien.* Note de MM. Pierre Mollaret, Jean-Jacques Pocidalo, Maurice Rapin et Jean-Julien Monsallier, présentée par M. Georges Guillain.

L'étude du métabolisme des dérivés de l'acide barbiturique a été reprise chez le Chien et chez l'Homme, dans le but de découvrir des facteurs physiopathologiques susceptibles de favoriser l'épuration d'un organisme intoxiqué par cet acide.

Une première série de résultats expérimentaux [1] et une seconde série d'applications thérapeutiques permettent d'affirmer l'influence fondamentale des modifications de l'équilibre acide-base du sang et des urines.

Méthodes et techniques. — Les expériences ont porté sur un total de 52 chiens, anesthésiés au chloralose, car ce produit n'interfère pas dans le dosage des barbituriques. Deux groupes d'expériences sont à distinguer :

Dans un premier groupe (11 animaux), l'influence de l'acidose et de l'alcalose sanguine a été mise en évidence sur les mouvements cellulaires extra-cellulaires du phénobarbital, dérivé peu métabolisable chez les animaux néphrectomisés.

Dans un deuxième groupe (41 animaux), nous avons abordé le stade de l'élimination rénale et étudié en particulier les relations entre la diurèse et les modifications de l'équilibre acide-base.

Au cours de toutes les expérience, le dosage du phénobarbital a été effectué selon une technique spectrophotométrique en ultraviolet (2 390 Å). Les modifications de l'équilibre acidobasique plasmatique ou urinaire ont été réalisées, soit par une hyper ou hypoventilation (obtenue par respiration artificielle avec un appareil R.P.R. ou Aga), soit par injection intraveineuse d'une solution de HCl N/4 ou une solution hypertonique de bicarbonate de sodium à 35 ‰.

Résultats. — Ils sont très schématiques dans chacune des deux séries.

1. *Chez les chiens néphrectomisés*, l'alcalose respiratoire ou métabolique augmente de manière significative le taux plasmatique du phénobarbital, tandis que l'acidose respiratoire ou métabolique entraîne une action inverse. Ces modifications objectivent les variations du phénobarbital dans l'ensemble du secteur extra-cellulaire puisque ce produit n'est que très peu métabolisé dans les conditions de nos expériences et que des modifications des liquides extra-cellulaires ne peuvent expliquer ces variations.

2. *Dans la seconde série d'expériences*, l'étude de l'élimination rénale du phénobarbital a montré :

1° l'excrétion du phénobarbital s'effectue par un processus de filtration-réabsorption;

2° l'alcalinisation de l'urine diminue considérablement la réabsorption tubulaire de la drogue;

3° l'amélioration de l'excrétion rénale du phénobarbital est retrouvée quel que soit le mode d'alcalinisation urinaire utilisée (perfusion bicarbonatée, injection d'un inhibiteur de l'anhydrase carbonique ou hyperventilation alvéolaire).

Discussion. — L'interprétation des résultats expérimentaux doit tenir compte de cette constatation majeure : l'accroissement de la quantité du phénobarbital contenue dans un milieu lorsque le pH s'élève, qu'il s'agisse du milieu extra-cellulaire ou de l'urine. L'explication de ce phénomène procède des deux faits fondamentaux suivants :

a. le phénobarbital est un acide faible dont le pKa est de 7,26; de ce fait, les variations du pH des liquides biologiques ont une grande influence sur son état d'ionisation;

b. la perméabilité de la membrane cellulaire à l'égard des acides faibles est plus grande pour la forme non dissociée que pour la forme ionisée.

En conséquence, l'alcalinisation, en augmentant la dissociation de l'acide barbiturique, diminue ses possibilités de pénétration, à l'intérieur des cellules et, en particulier, des cellules tubulaires rénales.

Conclusions. — Il est démontré expérimentalement chez le Chien que l'alcalinisation du milieu intérieur entraîne le passage du phénobarbital des cellules vers le milieu extra-cellulaire et qu'elle favorise, d'autre part, l'excrétion de ce toxique en inhibant la réabsorption tubulaire rénale.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 913-917, 947-951 et 1088-1092.

(Centre de réanimation neuro-respiratoire de l'Hôpital Claude-Bernard.)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. Jean Cruset est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter la France à la 5e Conférence de la Commission internationale d'Optique, qui aura lieu à Stockholm, du 24 au 30 août 1959.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1959.

Comision nacional de energia atomica. Departemento de geologia y mineria. *Los minerales de Uranio sus y acimientos y prospeccion*, por VICTORIO ANGELELLI. Buenos-Aires, 1958; 1 vol. 16 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série D, nº 60 : *L'Abbé Nollet* (1700-1770) *et la physique expérimentale au XVIII*^{e} *siècle*, par JEAN TORLAIS; 1 fasc. 18 cm.

Université de Paris. Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer. *Faune marine des Pyrénées-Orientales*. Fasc. I. *Céphalopodes*, par K. WIRZ. *Parasites de Céphalopodes*, par ROBERT PH. DOLLFUS. Fasc. 2. *Echinodermes*, par G. CHERBONNIER. Fasc. 3 : *Opisthobranches*, par KATHARINE WIRZ-MANGOLD et ULRIKE WYSS. Paris, Hermann, 1958; 3 fasc. 24 cm.

Id. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées orientales*. Fasc. 1. *Hyménoptères vespiformes des environs de Banyuls-sur-Mer*, par H. NOUVEL, H. RIBAUT. Fasc. 2 : *Aphidoidea*, par GEORGES REMAUDIÈRE. Fasc. 3 : *Névroptéroïdes*, par JACQUES AUBER. Paris, Hermann, 1958; 3 fasc. 24 cm.

Couche limite turbulente : corrélations spatio-temporelles et spectres de vitesse, par ALEXANDRE FAVRE, J. GAVIGLIO, R. DUMAS. Publication nº 92, 1958 de l'Office national d'études et de recherches aéronautiques, Paris; 1 fasc. 27 cm.

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 69 : *Luftfahrtforschung in Frankreich und ihre Perspektivien im Rahmen Europas*, von MAURICE ROY. *Methoden und Ergebnisse der Windkanalforschung*, von ALEXANDER NAUMANN. Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, 1958; 1 vol. 24 cm.

Protornis glaronensis H. U. Meyer neubeschreibung des Typusexemplares und eines weiteren Fundes, von BERNHARD PEYER, in Band 73 der *Schweizerischen Palaontologischen Abhandlungen herausgegeben von einer Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*. Basel, Birkhäuser Verlag, 1957; 1 fasc. 32,5 cm.

Schweizerische Palaeontologische Abhandlungen, Band 73. *Die Entzerrung von Fossilien am Beispiel des Protornis glaronensis*, von F. STÜSSI. *Affine Entzerrung mit einfachen optischen Mitteln*, von ERNST BAUMANN. Basel, Birkhäuser Verlag, 1958; 1 fasc. 32,5 cm.

Ueber bisher als Fährten gedeutete problematische Bildungen aus den oligozänen Fischschiefern des Sernftales, von BERNHARD PEYER. Basel, Birkhäuser Verlag, 1957; 1 fasc. 32,5 cm.

Die oligozänen Meerschildkröten von Glarus, von RAINER ZANGERL. Basel, Birkhäuser Verlag, 1958; 1 fasc. 32,5 cm.

Une lettre inédite de Nanssen, par JULES ROUCH. Extrait de la *Revue hydrographique internationale*, nov. 1958; 1 fasc. 27 cm.

Tables de constantes et données numériques. 10. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel.* III. *Amino-acides*, par JEAN-PAUL MATHIEU, P. DESNUELLE, JEAN ROCHE. Préface de J. T. EDSALL. Paris, C. N. R. S., Londres, New-York, Los Angeles, Francfort, Pergamon Press, 1959; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Jean Wyart).

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XII. *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices et ses applications*, par MAURICE PARODI. Préface de HENRI VILLAT. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

Indian Science congress association. Proceedings of the forty-sixth session. Delhi 1959. Part III. *Abstracts*; 1 vol. 24 cm.

I Duecentosettantacinque anni della Accademia di scienze, lettere e arti Modena, par GIUSEPPE CAVAZZUTI. Modena, Accademie di scienze, lettere e arti, 1958; 1 vol. 24 cm.

Medicinos daktaru disertacijos apgintos arba pripazintos Vilniaus universitete 1793-1842 *metais.* (Thèses de doctorat en médecine soutenues ou admises à l'Université de Vilno de 1793 à 1842). Lietuvo TSR Mosklu Akademija centriné Biblioteka, Vilnius, 1958; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer. Commission scientifique du Logone et du Tchad. Organisation commune des régions sahariennes. *Études d'écoulement en régime désertique. Massif de l'Ennedi, campagne* 1958. Paris, 1958; 1 fasc. multicopié 27 cm.

1957 : *Inondations dans les Alpes.* 1958 : *Inondations dans les Cévennes*, par PIERRE MONNET; 1 fasc. 27 cm.

Études d'astronomie. *L'expansion de l'Univers et les théories cosmologiques*, par JEAN BECQUEREL. Paris, Société astronomique de France, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Bibliothèque scientifique internationale. *De l'actinie à l'homme. Études de psychophysiologie comparée.* Tome I. *Anticipation et mémoire, bases de l'évolution psychique.* Tome II. *De l'instinct animal au psychisme humain. Affectivité et conditionnement*, par HENRI PIÉRON. Paris, Presses universitaires de France, 1959; 2 vol. 23 cm (présenté par M. Robert Courrier).

(A suivre.)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. EMMANUEL FAURÉ-FRÉMIET, élu Membre de la Section de Zoologie le 23 février 1959 en remplacement de M. *Maurice Caullery*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences chimiques et naturelles.

M. le Président donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 8 avril 1959, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

Notice nécrologique sur ALBERT THULOUP, *Correspondant de l'Académie*, par M. ROGER BRARD.

Ainsi que M. le Président en a fait part à l'Académie en ouvrant la séance du 23 mars, notre Compagnie vient d'être atteinte par un nouveau deuil. M. ALBERT THULOUP, Correspondant pour la Section de Mécanique, est décédé à Grasse le 11 mars 1959.

Né le 2 mars 1878, M. Albert Thuloup est entré à l'École Polytechnique en 1896. Il en sortit deux ans plus tard dans le Corps du Génie Maritime.

Au cours de la première partie de sa carrière, M. Thuloup fut affecté à divers arsenaux. C'est ainsi qu'en 1912, il fut nommé à Bizerte. Ce port devait, durant la première guerre mondiale, servir de base aux forces navales franco-britanniques chargées de forcer les Dardanelles, puis d'assurer la liberté des communications avec le port de Salonique et l'Armée d'Orient. M. Thuloup eut, à Bizerte, à faire face à une très lourde tâche.

En 1916, il dut, pour raisons de santé, être rapatrié dans la Métropole. Il fut alors nommé à l'École d'Application du Génie Maritime. Il y exerça les fonctions de sous-directeur, et y professa les Cours de Résistance des

matériaux, de Technologie et de Métallurgie. Il fut bientôt chargé, simultanément, des mêmes enseignements à l'École d'Application de l'Artillerie navale.

L'état de santé de M. Thuloup s'étant aggravé, il résigna en 1926 ses fonctions de Sous-Directeur de l'École du Génie Maritime et décida de se consacrer exclusivement à son enseignement. Cependant, dès 1928, il dut renoncer à celui-ci, et fut affecté durant un an au Service technique des Constructions navales. En 1929, il fut contraint de demander, par anticipation, à faire valoir ses droits à la retraite. Il fut alors nommé Ingénieur général dans le cadre de réserve. Néanmoins, il reste en contact étroit avec la Marine jusqu'en 1938. A cette époque, il se retira à Grasse, où il résida jusqu'à sa mort.

L'œuvre proprement scientifique de M. Thuloup fut accomplie entre 1916 et 1938. Quand il arriva à l'École du Génie Maritime, l'Ingénieur général Maurice, qui en était le Directeur, lui demanda de classer et dépouiller les notes laissées par Marbec, Ingénieur de très grande valeur, auteur de travaux originaux dans de nombreux domaines scientifiques et techniques, et qui venait de disparaître prématurément. M. Thuloup fut ainsi amené à continuer l'œuvre de Marbec en Mécanique, et, plus précisément, en Élasticité et en Résistance des matériaux.

Les premières éditions du Cours de Résistance des matériaux de M. Thuloup portent modestement la mention « d'après les leçons professées par M. Marbec ». En fait, les leçons de Marbec revêtaient fréquemment un tour géométrique, particulièrement dans l'exposé de certaines doctrines, comme celle des doublets et des multiplets, pour laquelle l'existence d'une relation biunivoque entre les déplacements et le système de forces qui les provoque permettait d'introduire une notion nouvelle, la « polarité mécanique ». Marbec avait étendu ses idées de manière à représenter les pièces de construction par des assemblages de solides réunis entre eux par des liaisons géométriques et élastiques. De tels schémas généralisaient l'hypothèse de Bernoulli, utilisée en Résistance des matériaux, sur l'invariabilité des sections planes d'une poutre; ils étaient très accessibles aux ingénieurs et techniciens des Corps de Maistrance de la Marine et fournissaient des phénomènes réels une approximation linéaire souvent suffisante pour les applications.

M. Thuloup donna aux idées de Marbec un tour plus analytique nécessaire aux calculs précis. Simultanément, il entreprit une œuvre personnelle qui porta principalement sur les phénomènes de flambement, sur les tuyautages et sur les enveloppes.

Dans l'étude du flambement, par exemple, M. Thuloup développe une théorie qui peut être rattachée aux résultats de Poincaré sur la stabilité des solutions des équations différentielles. Si le système des forces appliquées dépend d'un paramètre, il peut arriver, pour certaines des valeurs de celui-ci, que l'équilibre devienne instable. C'est le phénomène de flambement.

La courbe obtenue en portant en abscisses le paramètre dont dépend le système de forces, et en ordonnées un paramètre définissant la position d'équilibre possède alors une tangente verticale — flambement par chavirement — ou un point double — flambement par bifurcation. Pour déterminer la bifurcation, M. Thuloup recherche s'il existe des positions d'équilibre voisines de la position d'équilibre sans flambement. L'équation définissant l'équilibre doit être développée au-delà du premier ordre. La bifurcation a lieu si cette équation possède des solutions multiples.

Dans le domaine des tuyaux courbes, M. Thuloup, reprenant une théorie de Marbec qui ne donnait pas de la flexibilité une évaluation suffisamment correcte, obtint une formule antérieurement découverte par notre confrère, M. de Karman, mais qu'il ne connaissait pas encore à l'époque. M. Thuloup s'efforça, en même temps, de calculer les degrés de charge. Ses premiers résultats ne furent pas en accord avec ceux d'expériences exécutées par M. de Leiris au Laboratoire de l'Établissement d'Indret. Cet échec provenait de ce que les degrés de charge ne sont pas des grandeurs additives, et que, correspondant à un effet local, elles exigent une analyse plus fine que la flexibilité qui est un phénomène global. M. Thuloup se remit à l'œuvre et réussit à mettre le calcul en accord avec l'expérience. Ses formules rendirent et rendent encore de grands services à la Marine.

M. Thuloup, dont les études sur les anneaux circulaires et les enveloppes prolongèrent celles de Doyère, et furent, elles aussi, d'une grande valeur théorique et pratique, ne méconnaissait pas le caractère de science physique que possède la Mécanique.

C'est pourquoi il s'intéressa aux appareils de mesure et jeta les bases de ce qui devait être, plus tard, le Laboratoire de Résistance des matériaux du Service technique des Constructions et Armes navales. L'Ingénieur Général de Leiris, qui construisit ce Laboratoire, le développa et lui adjoignit bientôt un Laboratoire de Physique des métaux, en fit un Centre d'analyse des contraintes et d'étude des matériaux grâce auquel de très importants progrès purent être réalisés aussi bien dans la construction des machines motrices que dans la structure des coques.

M. Thuloup présenta à l'Association Technique Maritime et Aéronautique et au 4e Congrès International de Mécanique appliquée, et publia dans le Journal de l'École Polytechnique de 1923 à 1937 divers mémoires sur la fatigue et la sécurité des constructions, sur le flambement des appareils élastiques, sur les déformations, les tensions internes et les fatigues de tuyaux à lignes moyennes planes ou gauches, sur les poutres annulaires planes, etc. Outre son Cours de Résistance des matériaux, il publia un Traité en 3 volumes sur l'équilibre, la stabilité et les vibrations des systèmes élastiques. On y trouve de nombreuses applications de ses vues personnelles, par exemple, aux vibrations des lignes d'arbre porte-hélice.

L'Académie des Sciences lui décerna en 1921 le prix Pierson-Perrin pour

son cours de Résistance des matériaux, et en 1928, le prix Plumey pour les applications de ses travaux au navire et aux appareils moteurs marins. Elle l'élit, en 1936, Correspondant pour sa Section de Mécanique.

On peut regretter que, victime de son état de santé, M. Thuloup n'ait pu, depuis 1938, prendre aux travaux de l'Académie une part aussi active qu'il l'aurait désiré. Il n'en reste pas moins que M. Thuloup a eu, dans une époque de transition, un rôle important non seulement par ses travaux personnels, mais aussi par son enseignement. Il sut former des élèves. Il sut aussi reconnaître les besoins que la Marine allait éprouver et aider à la réunion des moyens propres à les satisfaire. Il eut ainsi la consolation de constater que son œuvre fut le point de départ de travaux très considérables réalisés dans les ports et établissements de la Marine et au Service technique des Constructions et Armes navales. On peut le regarder comme l'initiateur de recherches grâce auxquelles la Marine est bien placée tant dans le domaine des matériaux — aciers alliés, aciers inoxydables, métaux légers — que dans celui des enveloppes et tuyautages travaillant à chaud et sous pression pour aborder dans des conditions favorables les problèmes nouveaux que posent les développements de la Technique et, particulièrement, l'application de l'énergie atomique à la propulsion des navires.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure et ontogenèse de la fleur ♀ et du cône ♀ de* Welwitschia mirabilis *Hooker*. Note (*) de M. **Pierre Martens**.

Ces recherches ont permis de reviser et de préciser nombre de données admises ou discordantes sur la nature et la signification des pièces florales, le diagramme floral, les étapes de l'ontogenèse de la fleur, la composition du cône et le fonctionnement de son apex.

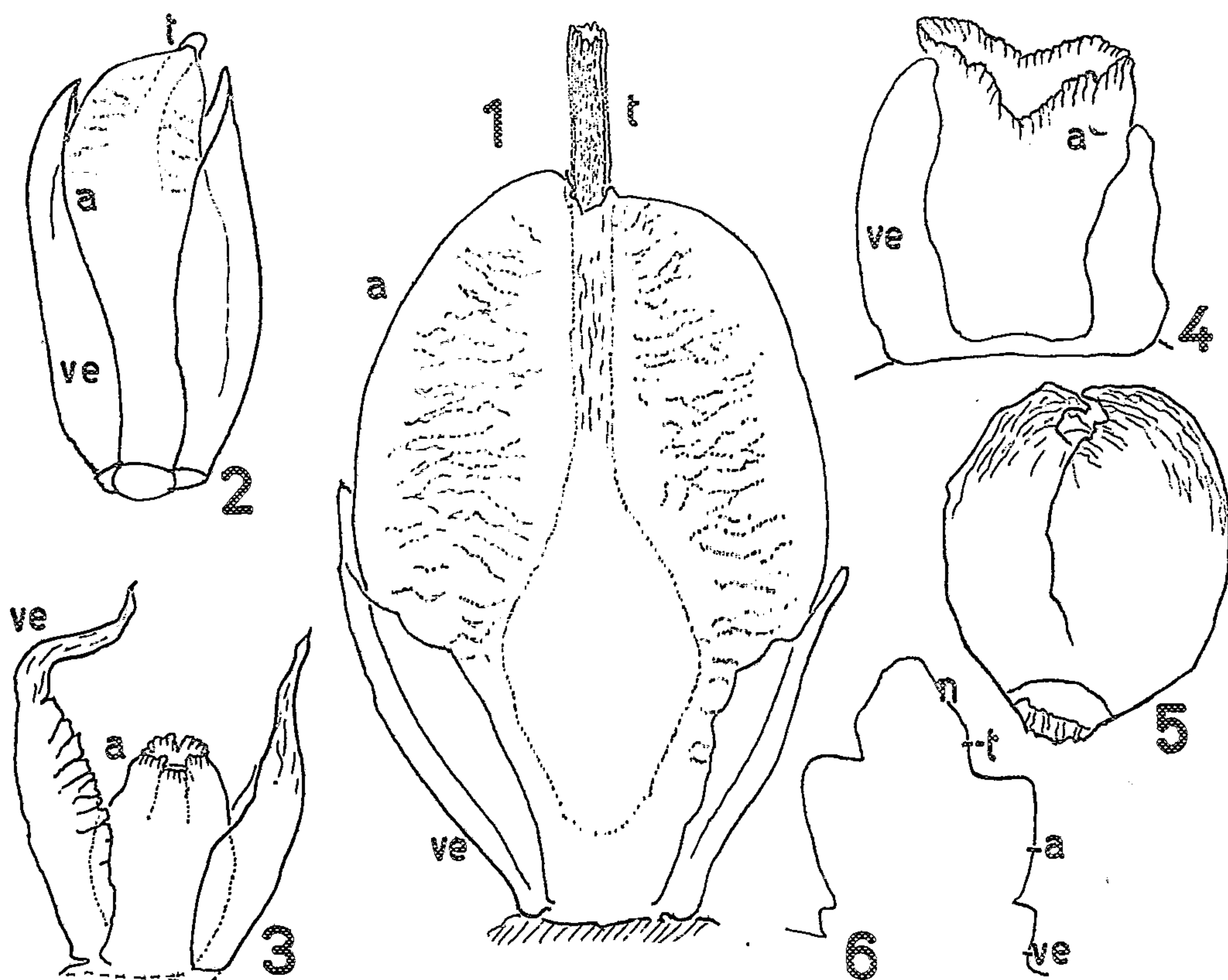
Le *Welwitschia mirabilis* Hooker, espèce monotype célèbre, cantonnée dans quelques déserts d'Afrique australe, se situe, au point de vue systématique, avec les genres *Ephedra* et *Gnetum*, à la frontière entre les Gymno- et les Angiospermes. L'organisation extraordinaire de ses organes reproducteurs, révélée par Hooker en 1863 ([1]), a provoqué de multiples commentaires, hypothèses et interprétations sur l'homologie de ces organes et sur leur signification phylétique. Mais la valeur de ces vues théoriques est affaiblie par les imprécisions et les insuffisances manifestes de nos connaissances à ce sujet et par les lacunes de la documentation objective actuellement accessible. Ces incertitudes se concrétisent par la diversité et les contradictions que présentent les *sept* diagrammes floraux, publiés jusqu'ici, et par le fait que certains traités récents n'osent en proposer aucun.

Grâce à un matériel récolté et fixé sur place pour nous en Afrique, en 1955, par notre collègue J. Lebrun, nous avons entrepris depuis plus de deux ans, sur ce végétal exceptionnel à tant de titres, des recherches approfondies qui ne trouveront sans doute leur terme que dans plusieurs années. Elles se poursuivent parallèlement à des études de nos élèves et collaborateurs sur d'autres membres des *Gnétales* ([2]). La première phase de notre enquête s'est limitée à la structure et à l'ontogenèse de la fleur ♀ et du cône ♀. Elle fera l'objet d'un Mémoire étendu, à paraître prochainement dans *La Cellule* et abondamment illustré de dessins et de microphotographies. La présente Note préliminaire résume quelques-uns des résultats obtenus :

1° Nombre de cônes ont montré, sur des fleurs ♀ bien développées, un verticille externe formé de deux bractées latérales embrassantes, extérieures à la future « aile » de la graine (*fig.* 1). La figure 2 présente un cas analogue pour une fleur beaucoup plus jeune et plus proche de l'apex du cône. Mais toutes les transitions existent — d'un cône à l'autre, d'un nœud à l'autre, d'une fleur à l'autre, voire d'un côté à l'autre de la même fleur — entre ces bractées embrassantes, différenciées, et des protubérances basales faiblement accusées et parfois à peine décelables.

2° Ce verticille externe appartient donc typiquement au diagramme de la fleur ♀ ; et c'est là qu'il faut chercher l'homologue du verticille externe de la fleur ♂, contrairement à l'interprétation classique qui cherche cette

homologie *dans l'aile* de l'ovule. Mais il reste que l'évolution a réduit ce verticille sur nombre de fleurs et voilà qui explique, sans doute, que ces organes aient pratiquement échappé aux analyses de tous nos devanciers.



Welwitschia mirabilis Hooker. Fig. 1 : Fleur ♀ développée, pourvue d'un « périanthe » externe de deux bractées latérales (× 10). — Fig. 2 : Idem, sur une fleur plus jeune et plus proche de l'apex du cône (× 20). — Fig. 3 (× 10) et 4 (× 40) : Fleurs plus âgées, mais avortées et réduites, proches de la base du cône. — Fig. 5 : Petit strobile occupant l'aisselle d'un nœud basal (× 30). — Fig. 6 : Ébauche florale coupée longitudinalement dans le « plan latéral » (× 80); superposition de deux coupes.

ve, verticille floral externe; *a*, aile future de la graine;
t, tégument ou tube micropylaire; *n*, ébauche du nucelle.

3° Cependant Lignier et Tison (1912) [3] et Goebel (1933) [4] avaient déjà rencontré exceptionnellement, en même place, de petites pièces rudimentaires sur quelques fleurs avortées de la base de certains cônes. Nous avons vérifié cette constatation et les figures 3 et 4 correspondent, comme localisation et comme structure, aux anomalies signalées par Lignier et Tison. Par contre, le principal document invoqué dans le même sens par Goebel (sa figure 1885, I) était, en fait, sans valeur démonstrative; car l'objet figuré *n'était pas une fleur*, mais un strobile axillaire, dont le verticille extérieur était nécessairement latéral. C'est le cas de notre figure 5. En effet, le nœud basal d'un cône — et généralement *les* nœuds de base — ne produisent *jamais* une fleur.

4° Des traces du verticille floral externe, même lorsqu'elles sont très atténuées, se retrouvent dans les sections microtomiques et sur des ébauches florales, soit très jeunes, soit avortées, principalement dans des sections longitudinales du « plan latéral » (c'est-à-dire perpendiculaire au « plan médian »); c'est le cas de la figure 6.

5° L'interprétation classique qui voit, depuis Hooker, dans l'aile de la graine, un « périanthe externe » de deux bractées *latérales*, soudées dans le plan *médian*, est intenable. L'aile ne peut représenter qu'un second verticille de deux pièces *médianes*, soudées dans le plan *latéral*.

6° La dissection fine de cônes d'âge divers a permis de maintenir en place, entièrement dégagées de leurs bractées axillantes, la série des ébauches florales, depuis leur premier soulèvement, en même temps que l'apex du cône lui-même. Ces vues « totales », confrontées avec les séries microtomiques diversement orientées (les sections *obliques* de cônes sont particulièrement utiles!) ont permis de présenter, pour la première fois, un tableau détaillé des premières étapes de l'ontogenèse florale. Une des discordances les plus significatives avec les descriptions classiques porte sur la dépression et le sillon, réalisés précocement dans le plan latéral de la fleur et passés inaperçus. Il en résulte, pour l'aile future, un lobe dorsal et un lobe ventral, qui correspondent précisément au verticille médian, signalé au 5°.

7° Le développement de la fleur, suivi de près, nous oblige à rejeter l'ontogenèse florale — dernière en date — proposée par Hagerup (1934) [5] pour la fleur ♀ de *Welwitschia*, et les interprétations basées sur cette description. L'aile de l'ovule *nait* comme un manchon de tissu unique et continu et il en est de même du tégument. L'aile ne peut donc, d'aucune façon, être homologuée à deux préfeuilles latérales (α-β) et le tégument n'est pas un organe né ventralement (du côté de l'axe du cône) et enveloppant progressivement le nucelle. L'ontogenèse du tégument ovulaire est ainsi en désaccord formel — au moins chez *Welwitschia* — avec l'interprétation du tégument comme une *sporophylle*, soutenue par le même auteur.

8° L'analyse systématique du contenu global de nombreux cônes d'âge divers y révèle généralement, de haut en bas, les organes axillaires suivants : *a*. ébauches florales de dimension *croissante* (ex *fig*. 2 et 1); *b*. fleurs de taille *décroissante*; *c*. ébauches florales très réduites (ex *fig*. 3-4); *d*. ébauches rudimentaires de strobiles; *e*. strobiles réduits, mais plus développés (ex *fig*. 5). Cette sériation peut s'exprimer par une *courbe à deux maxima* et oblige à corriger la conception classique d'un développement strictement *acropète* du cône. Elle permet, d'autre part, de reconstituer le fonctionnement de son méristème apical dans le temps et l'on doit envisager cinq périodes successives, correspondant aux cinq zones distinguées ci-dessus. Il faut admettre que, pendant les quatre premières périodes de ce fonctionnement, les ébauches axillaires, *nées* en ordre strictement acropète, sont soumises à une inhibition de croissance d'intensité

variable. Cette inhibition frappe, au maximum, les *dernières* ébauches *strobilaires* formées par l'apex et les *premières* ébauches *florales* formées par lui. Elle s'accuse donc le plus *dans la zone de transition* entre les deux sortes d'organes; d'où le caractère fréquemment équivoque des ébauches édifiées à ce niveau. Enfin l'inhibition des organes proprement floraux coïncide généralement avec une inhibition moins accusée de leur seul verticille externe.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) J. HOOKER, *Trans. Linn. Soc. London*, 24, 1863, p. 1.

(2) L. WATERKEYN, *La Cellule*, 56, 1954, p. 103; *Ibid.*, 60, 1959.

(3) O. LIGNIER et A. TISON, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 9e série, 16, 1912, p. 55.

(4) K. VON GOEBEL, *Organographie der Pflanzen*, 3e éd., Jena (Fischer), 1933.

(5) O. HAGERUP, *Det. Kgl. Danske Vid. Selsk.*, 11, 1934, p. 4.

(*Département cytologique et botanique, Institut Carnoy, Louvain, Belgique.*)

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Robert Courrier** : Louis Gallien. 1° *Maurice Caullery*, 1868-1958. 2° *Les journées zoologiques franco-belges* (15-18 mai 1958). *Le 15e Congrès international de Zoologie* (Londres, 16-23 juillet 1958);

par M. **Georges Chaudron** : *La création scientifique, complément au guide théorique et pratique de la recherche expérimentale*, par René Leclercq.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Paul Montel**, **André Couder**, pour la Division des Sciences mathématiques et physiques; **Charles Jacob**, **Lucien Plantefol**, pour la Division des Sciences chimiques et naturelles; **Gaston Dupouy**, **Louis Néel**, pour la Section des Membres non résidants, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Pierre Lejay*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la Chaire de *Physique nucléaire* vacante au Collège de France.

(Renvoi à la Section de Physique.)

M. **Jean Laval** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Eugène Darmois*.

L'Académie est informée de la **IIe Conférence technique séricicole internationale** qui aura lieu à Murcie, Espagne, dans la première quinzaine d'avril 1960.

M. **Gilbert Weil**, délégué français au **Special Committe on Antarctic Research S. C. A. R.**, adresse à l'Académie un compte rendu de la Troisième Réunion, tenue à Canberra, Australie, du 2 au 6 mars 1959.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° JOSEPH HERSCH : 1° *Longueurs extrémales et théorie des fonctions* (Thèse, Zurich); 2° *Contribution à la théorie des fonctions pseudo-analytiques*; 3° *Contribution à la méthode des équations aux différences.* (Ces trois Mémoires constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus.*)

2° OLIVIER COSTA DE BEAUREGARD : 1° *Isomorphisme de la dynamique relativiste des systèmes de points et de la statique classique des systèmes de fils*; 2° *Équivalence entre les deux principes des actions retardées et de l'entropie croissante*; 3° *L'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin.*

3° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche scientifique. LXXV. *Les problèmes mathématiques de la théorie quantique des champs*; Lille, 3-8 juin 1957.

4° JEAN TORLAIS. « *La Vision du Passé* » *de Pierre Teilhard de Chardin,* in *Le Progrès médical.*

5° Academia Republicii populare Romine. Biblioteca istorica. VI. *Contributii la studiul satelor devalmase rominesti,* de HENRI H. STAHL. Vol. I. *Confederatii de ocol, structuri teritoriale si tehnici agricole.*

6° Haut Commissariat de la République en A. O. F. *Notes du Service de Géologie et de Prospection minière.* 1.

7° Académie des sciences de l'Esthonie. Institut zoologique et botanique. E. PARMASTO. *Eesti seente eksikaat* (*Mycotheca estonica*). I, n°s 1-25.

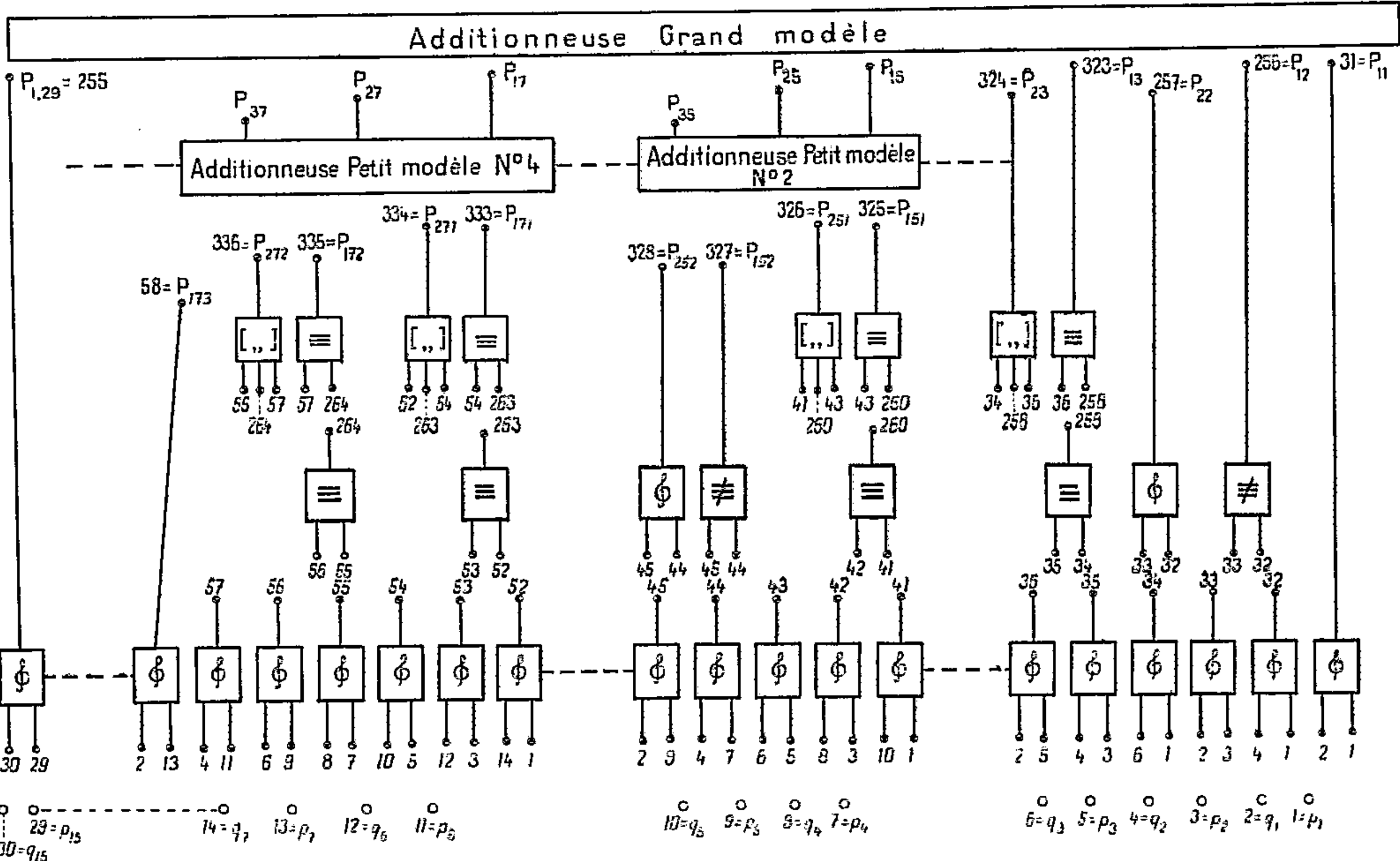
8° International Council of Scientific Unions. *I. C. S. U. Review,* volume 1, n° 1.

9° *Tetrahedron Letters. The international Organ for the rapid publication of preliminary communications in organic chemistry,* 1959, n° 1 (London and New-York).

10° *Perspective. Quarterly Review of progress in Photography, Cinematography, Sound and Image Recording,* 1959, vol. 1, n° 1.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Un multiplicateur ultrarapide.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsqu'il s'agit de multiplier l'un par l'autre, au moyen d'un calculateur digital, deux nombres binaires de N chiffres, le procédé ordinaire [1] est d'additionner, après des opérations de déplacement appropriées, les N nombres qu'on obtient en multipliant le multiplicande par chacun des N chiffres du multiplicateur. L'objet de cette Note est de donner une



méthode plus rapide où le nombre d'additions est bien au-dessous de celui (N — 1) nécessité par la méthode citée plus haut. Nous tirerons parti du fait qu'on a établi dernièrement [2] le plan d'une additionneuse parallèle ultrarapide qui donnera généralement la solution exacte après une seule propagation et qui, pour les additions de nombres de quatre chiffres, n'a besoin d'aucune propagation.

Supposons qu'il s'agisse de multiplier l'un par l'autre les nombres binaires x, y où

$$x = \sum_{i=1}^{N} 2^{i-1} x_i, \qquad y = \sum_{i=1}^{N} 2^{i-1} y_i$$

et posons $xy = z$, où

$$z = \sum_{i=1}^{2N} 2^{i-1} z_i.$$

Ainsi les représentations binaires de x, y, z sont

$$x_N x_{N-1} \ldots x_1, \quad y_N y_{N-1} \ldots y_1, \quad z_{2N} z_{2N-1} \ldots z_1$$

respectivement. Nous constatons d'abord que, puisque

$$\min(k, N) - \max(1, k-N+1) < N \qquad (k = 1, 2, \ldots, 2N-1),$$

on peut écrire

$$\sum_{i=\max(1,\, k-N+1)}^{\min(k,N)} x_i y_{k-i+1} = \sum_{i=1}^{W} 2^{i-1} w_{ik}$$

où $W = [\log_2 N] + 1$. Nous avons donc

$$z = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} 2^{i+j-2} x_i y_j = \sum_{i=1}^{W} 2^{i-1} \left(\sum_{k=1}^{2N-1} 2^{k-1} w_{ik} \right).$$

Donc, si

$$v_i = \sum_{k=1}^{2N-1} 2^{k-1} w_{ik},$$

on peut écrire

$$z = \sum_{i=1}^{W} 2^{i-1} v_i$$

et le problème se trouve réduit à celui d'additionner W nombres de $2N-1$ chiffres, W étant bien inférieur à N.

Si l'on représente les chiffres 1, 0 par les valeurs T, F respectivement et les chiffres x_i, y_i par les valeurs de p_i, q_i respectivement ($i = 1, 2, \ldots, N$) il s'agit donc de construire, avec les variables propositionnelles ci-dessus, des formules P_{ik} de telle sorte que la valeur de P_{ik} représente le chiffre w_{ik} ($i = 1, 2, \ldots, W$; $k = 1, 2, \ldots, 2N-1$). Puisque les valeurs de P_{i1}, P_{i2}, $\ldots$, $P_{i,2N-1}$ représentent les chiffres de v_i ($i = 1, 2, \ldots, W$), il ne reste plus qu'à utiliser une additionneuse ultrarapide grand modèle pour additionner les nombres v_1, v_2, $\ldots$, v_W.

Puisque $x_j y_{k-j+1} = 1$ si la formule $p_j \& q_{k-j+1}$ prend la valeur T, et seulement dans ce cas, la formule P_{ik} prendra la valeur qui représente le $i^{\text{ième}}$ chiffre de la somme des chiffres représentés par les valeurs des formules

$$p_j \& q_{k-j+1} \qquad [j = \max(1, k-N+1), \max(1, k-N+1)+1, \ldots, \min(k, N)].$$

Pour chaque valeur de k nous divisons les sorties des éléments & en groupes de trois ([3]) et nous les introduisons, en qualité d'entrées, dans un dispositif dont les deux sorties représentent le nombre binaire égal au nombre des entrées qui correspondent à T. Si les entrées introduites dans un tel dispositif correspondent à Q_1, Q_2, Q_3, alors les sorties correspondront aux formules $(Q_1 \equiv Q_2) \equiv Q_3$, $[Q_1, Q_1 \equiv Q_2, Q_3]$. Donc, chaque dispositif aura besoin de trois éléments de décision. S'il n'y a que deux entrées, alors

il suffira de deux éléments de décision, puisque les sorties correspondent aux formules $Q_1 \not\equiv Q_2$, $Q_1 \& Q_2$. Dénotons par P_{iku} la $i^{\text{ième}}$ sortie du $u^{\text{ième}}$ dispositif qui correspond à une valeur particulière de k. Pour chaque valeur de k nous utilisons alors une additionneuse ultrarapide petit modèle pour additionner les nombres binaires qui correspondent aux différentes valeurs de u.

Le multiplicateur pour le cas $N = 15$ est indiqué ci-dessus ([4]). Les 23 additionneuses ultrarapides petit modèle additionnent des nombres de quatre chiffres et n'ont besoin d'aucune propagation, puisque nous avons maintenant $W = 4$. La valeur maximum de u sera 5 (= 15/3). Puisque les additionneuses petit modèle n'ont besoin d'aucune propagation, le nombre maximum d'additions se réduit effectivement de 14 à

$$(4-1)+\frac{1}{2}(5-1)=5.$$

Pour plus de commodité, les sorties qui correspondent à des chiffres du même sommande, sont placés, dans la figure, sur la même ligne horizontale. Le dernier sommande du multiplicateur ultrarapide grand modèle sera égal à o si la formule $\sim\sum_{k=1}^{2N-1} P_{3k}$ prend la valeur T, et seulement dans ce cas. On pourra utiliser le dispositif de décision correspondant pour éliminer une addition inutile. De semblables considérations s'appliquent aux autres sommandes.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) *Voir*, par exemple, ANDREW D. BOOTH et KATHLEEN H. V. BOOTH, *Automatic Digital Calculators*, Londres, 1956, 2e éd., p. 45-48.

(2) *Voir* un Mémoire de l'auteur (sous presse).

(3) Il se peut que le dernier de ces groupes ne contienne qu'une ou deux sorties.

(4) Dans la figure nous regardons comme reliés deux points quelconques portant le même numéro.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les systèmes et les formes des ensembles.* Note de M. NICOLAS OECONOMIDIS, présentée par M. Paul Montel.

Soit $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$ un système d'ensembles [1], où E_γ sont sous-ensembles d'un espace métrique X.

Désignons par $\{P_\gamma : P_\gamma \in E_\gamma\}$ l'ensemble des points P_γ, où P_γ est un point de E_γ. Cet ensemble sera appelé *ensemble de choix* [2] du système $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$. Si, pour tout ensemble du choix $\{P_\gamma : P_\gamma \in E_\gamma\}$, on a

$$\{P_\gamma : P_\gamma \in E_\gamma\}' \subseteq \bigcup_{\gamma \in \Gamma} E'_\gamma,$$

le système $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$ s'appelle un *système fermé.* On sait que [3]

$$\Big(\bigcup_{\gamma \in \Gamma} E_\gamma\Big)' \supseteq \bigcup_{\gamma \in \Gamma} E'_\gamma.$$

On peut démontrer la proposition suivante :

Pour qu'on ait l'égalité

$$\Big(\bigcup_{\gamma \in \Gamma} E_\gamma\Big)' = \bigcup_{\gamma \in \Gamma} E'_\gamma$$

il faut et il suffit que le système $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$ *soit fermé.*

Le système $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$ s'appelle un *système isolé* si, pour chaque E_γ, il existe un nombre positif ξ_γ tel que pour tout ensemble $E \in \{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$, $E \neq E_\gamma$, on ait $\delta(E_\gamma, E) > \xi_\gamma$, où $\delta(E_\gamma, E)$ est la plus petite distance [4] des ensembles E_γ et E. On a alors le théorème suivant :

Si le système $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$ *est isolé et fermé, on a*

$$\Big(\bigcup_{\gamma \in \Gamma} E_\gamma\Big)^{(k)} = \bigcup_{\gamma \in \Gamma} E_\gamma^{(k)}$$

pour tout nombre ordinal k, où $E^{(k)}$ est l'ensemble dérivé d'ordre k de l'ensemble E.

Le système $\{E_\gamma : \gamma \in \Gamma\}$ s'appelle un *système compact*, si l'ensemble $\bigcup_{\gamma \in \Gamma} E_\gamma$ est compact. Si le système $\{E_i : i \in \Phi\}$ (où Φ est l'ensemble des nombres naturels) est isolé et compact, la suite des ensembles E_i s'appelle *régulière.*

On dit que *la suite des ensembles* E_i *converge vers le point* P, si à tout nombre positif ε, on peut faire correspondre un nombre naturel p tel que, pour $n > p$, on ait $d(P, E_n) < \varepsilon$, où $d(P, E_n)$ est la plus grande distance [5]

du point P à l'ensemble E_n. Il en résulte le théorème :

Si la suite régulière $\{E_n\}$ *converge vers le point* P, *on a*

$$\left(\bigcup_{i\in\Phi} E_i\right)^{(k)} = (P)\cup\left(\bigcup_{i\in\Phi} E_i^{(k)}\right),$$

pour tout nombre ordinal k.

On peut maintenant distinguer tous les sous-ensembles d'un espace métrique par les formes suivantes :

Un sous-ensemble E de l'espace X est :

a. de la *première forme*, s'il existe un nombre ordinal k des classes I ou II tel qu'on ait $E^{(k)} = 0$;

b. de la *seconde forme*, si $E^{(k)} = E^{(k+1)} \supset 0$;

c. de la *troisième forme*, si pour tout nombre ordinal k des classes I ou II on a $E^{(k)} \supset E^{(k+1)}$.

Pour les ensembles de la première forme, les théorèmes suivants sont valables :

1. *Si* X *est un ensemble parfait, il existe des sous-ensembles de la première forme.*

2. *Tout ensemble de la première forme est au plus dénombrable.*

3. *Tout ensemble de la première forme est rare* (c'est-à-dire que l'ensemble dérivé E′ est séparé).

4. *La somme, le produit et la différence de deux ensembles de la première forme est aussi un ensemble de la première forme.*

Pour les ensembles de la seconde forme, on a les théorèmes suivants :

1. *Tout ensemble de la seconde forme n'est pas rare.*

2. *Tout ensemble de la seconde forme fermé est une somme d'un ensemble au plus dénombrable et d'un ensemble parfait.*

3. *La somme d'un nombre fini d'ensembles de la seconde forme est aussi un ensemble de la seconde forme.*

4. *La somme d'un nombre fini d'ensembles de la première et de la seconde forme (où l'un au moins est de la seconde forme) est un ensemble de la seconde forme.*

On pose

a. $\overset{a}{E} = \bigcup_{i=1}^{\rho} \Delta_i E$, où $\Delta_i E = E^{(i)} - E^{(i+1)}$ et ρ le plus petit nombre ordinal pour lequel on a $E^{(\rho+1)} = E^{(\rho+2)} \supset 0$;

b. $\overset{a}{E} = (\overset{b}{E})' \subset E^{(\rho+1)}$;

c. $\overset{\gamma}{E} = \overset{b}{E} \cup \left((\dot{E})' - \left(\overset{a}{E} \cup \overset{b}{E}\right)\right) = (\dot{E})' \cap E^{(\rho+1)}$, où $\dot{E}$ est l'ensemble des points isolés de E, et

d. $\overset{\delta}{E} = E^{(\rho+1)} - \overset{\gamma}{E}$.

Les ensembles $\overset{b}{E}$, $\overset{\gamma}{E}$ sont fermés et l'ensemble $\overset{\delta}{E}$ est dense en lui-même.

Les propositions suivantes montrent l'importance des ensembles $\overset{a}{E}$, $\overset{b}{E}$, $\overset{\gamma}{E}$, $\overset{\delta}{E}$ pour tout ensemble E de la seconde forme :

1. *Si* $\overset{\delta}{E} \supset 0$, *l'ensemble* E *n'est pas séparé.*

2. *Si l'ensemble* E *est séparé, on a* $\overset{\delta}{E} = 0$ *et* $E' = (\overset{b}{E})'$.

3. *Pour que l'ensemble* E *soit la somme d'un ensemble de la première forme et d'un ensemble dense en lui-même, il faut et il suffit que l'ensemble* $\overset{\gamma}{E}$ *soit de la première forme.*

4. *Si l'ensemble* $\overset{\gamma}{E}$ *est rare, l'ensemble* E *est la somme d'un ensemble rare et d'un ensemble dense en lui-même.*

On peut faire une étude pareille pour les ensembles de la troisième forme. On démontre que *dans un espace séparable les ensembles de la troisième forme n'existent pas.* Ainsi, si E est un sous-ensemble d'un espace métrique et séparable, on a les théorèmes suivants :

1. *L'ensemble* E *est de la première ou de la seconde forme.*

2. *Pour que l'ensemble* E *soit rare, il faut et il suffit que cet ensemble soit de la première forme.*

3. *Pour que l'ensemble* E *soit la somme d'un ensemble de la première forme et d'un ensemble dense en lui-même il faut et il suffit que l'ensemble* $\overset{\gamma}{E}$ *soit rare.*

(1) P. R. Halmos, *Measure Theory*, New York, 1951, p. 11.

(2) On admet l'axiome du choix.

(3) F. Hausdorff, *Mengenlehre*, Berlin-Leipzig, 1927, p. 164.

(4) F. Hausdorff, *loc. cit.*, p. 145.

(5) F. Hausdorff, *loc. cit.*, p. 145.

ALGÈBRE. — *Sur les groupes homomorphes à un demi-groupe; demi-groupes admettant un groupe homomorphe maximum.* Note (*) de M. PIERRE LEFEBVRE, présentée par M. Joseph Pérès.

Un demi-groupe D et un idéal quelconque de D admettent les mêmes groupes homomorphes; tout homomorphisme appliquant un idéal de D sur un groupe G peut être prolongé de manière à appliquer D sur G. Les demi-groupes ayant à la fois des idéaux à gauche minimaux et des idéaux à droite minimaux possèdent un plus grand groupe homomorphe. Cas des homogroupes.

1. Nous supposons dans cette Note le demi-groupe D sans zéro. Nous étudierons ultérieurement le cas avec zéro.

THÉORÈME 1 ([4]). — *Dans un demi-groupe* D, *il existe une correspondance biunivoque entre les groupes homomorphes à* D *et les sous-demi-groupes normaux et unitaires de* D.

THÉORÈME 2 ([4]), ([6]), ([7]). — *Un sous-demi-groupe normal et unitaire* S *de* D *peut être caractérisé par une des propriétés suivantes, qui sont équivalentes :*

(P_1) S *est un sous-demi-groupe symétrique, fort, net et unitaire de* D;

(P_2) S *est un sous-demi-groupe net, réflectif* ([2]) *et unitaire de* D;

(P_3) S *est un sous-demi-groupe net de* D *vérifiant la condition*

(C) $\quad a, b, x \in D; \quad axb \in S; \quad ab \in S$ entraînent $x \in S$.

Nous démontrons alors que :

LEMME 1. — *Soit* D *un demi-groupe sans zéro,* I *un idéal propre de* D. *Si* G *est un groupe homomorphe à* D, *dans un homomorphisme f,* I *est appliqué par f sur* G. Si S *est le sous-demi-groupe normal et unitaire de* D *correspondant à f, le sous-demi-groupe normal et unitaire* S_1 *de* I *correspondant à la restriction de f à* I *vérifie* $S_1 = S \cap I$.

Ces propriétés résultent immédiatement du fait que toute image homomorphe d'un idéal d'un demi-groupe est un idéal, et que S_1 est l'ensemble des éléments de I ayant pour image l'élément unité du groupe G.

LEMME 2. — *Étant donné un complexe net* H *d'un demi-groupe* D, *il existe un plus petit sous-demi-groupe normal et unitaire de* D *contenant* H.

En effet, on vérifie facilement que les sous-demi-groupes réflectifs et unitaires d'un demi-groupe D forment une famille de Moore $\mathcal{F}$ ([4]). On peut donc associer à tout complexe H de D sa fermeture dans l'application de fermeture correspondant à $\mathcal{F}$, c'est-à-dire l'intersection $\overline{H}$ de tous les sous-demi-groupes réflectifs et unitaires de D contenant H. En particulier, si H est net dans D, $\overline{H}$ l'est aussi, et c'est par conséquent le plus petit sous-demi-groupe normal et unitaire de D contenant H. Nous dirons que $\overline{H}$ est le sous-demi-groupe normal et unitaire de D engendré par H dans D.

Théorème 3. — *Soit* D *un demi-groupe (sans zéro),* I *un idéal propre de* D, S_1 *un sous-demi-groupe normal et unitaire de* I. *Le sous-demi-groupe normal et unitaire* S *engendré par* S_1 *dans* D *vérifie* $S_1 = S \Cap I$.

Nous considérons l'ensemble X des éléments $x \in D$ vérifiant la condition

$$(C_1) \qquad \exists\, a, b \in D \quad \text{tels que} \quad axb \in S_1 \quad \text{et} \quad ab \in S_1.$$

Cet ensemble n'est pas vide; on a même $S_1 \subseteq X$.

Si S′ est un sous-demi-groupe normal et unitaire de D contenant S_1, on a, d'après la condition (C) du théorème 2, $X \subseteq S'$.

Nous montrons alors que : 1° X est un sous-demi-groupe; 2° $X \Cap I = S_1$; 3° X possède la propriété (C) dans D; 4° X est net dans D.

X vérifie donc la condition (P_3) du théorème 2 : c'est un sous-demi-groupe normal et unitaire de D et, d'après une des remarques précédentes, c'est le plus petit sous-demi-groupe normal et unitaire S engendré par S_1 dans D; la propriété $S_1 = S \Cap I$ est ainsi démontrée.

Corollaire 1. — *Un demi-groupe* D *et un idéal quelconque* I *de* D *admettent les mêmes groupes homomorphes.*

Nous avons déjà remarqué que tout groupe homomorphe à D l'était à I.

Inversement, supposons que le groupe G_1 soit homomorphe à l'idéal I du demi-groupe D; soit S_1 le sous-demi-groupe normal et unitaire de I correspondant à G_1 (théorème 1).

Au sous-demi-groupe normal et unitaire S de D engendré par S_1 correspond un groupe G homomorphe à D; G est aussi homomorphe à I, le sous-demi-groupe normal et unitaire de I correspondant étant $S \Cap I$, c'est-à-dire, d'après le théorème 3 : S_1; donc $G = G_1$.

Corollaire 2. — *Il existe une correspondance biunivoque entre les sous-demi-groupes normaux et unitaires d'un demi-groupe* D *et ceux d'un idéal quelconque* I *de* D.

A tout sous-demi-groupe normal et unitaire S de D, on fait correspondre le sous-demi-groupe normal et unitaire S_1 de I défini par $S_1 = S \Cap I$. Inversement, à tout sous-demi-groupe normal et unitaire S_1 de I, on associe le sous-demi-groupe normal et unitaire S de D engendré par S_1 dans D.

Cette correspondance est biunivoque d'après le théorème 1 et le corollaire 1. .

2. Les résultats précédents nous permettent de généraliser une propriété remarquable des homogroupes ([1]), ([2]), ([3]), ([7]), ([8]).

Un homogroupe peut être défini comme un demi-groupe T contenant un groupe G comme idéal bilatère. Il résulte des travaux cités ci-dessus que ce groupe est homomorphe à T et même que c'est le plus grand groupe homomorphe à T [au sens de la relation d'ordre introduite par Stoll dans ([7])].

Dans un travail antérieur ([5]), nous avons donné une généralisation de cette notion d'homogroupe, les demi-groupes possédant un idéal bilatère complètement simple sans zéro.

Or on sait que :

THÉORÈME 4 ([7]). — *Tout demi-groupe complètement simple sans zéro possède un sous-demi-groupe normal et unitaire minimum et par conséquent admet un groupe homomorphe maximum (évidemment unique).*

En tenant compte du corollaire 1, nous pouvons alors énoncer :

THÉORÈME 5. — *Si un demi-groupe possède un idéal bilatère complètement simple, il admet un plus grand groupe homomorphe, qui est le même que le groupe maximum correspondant à cet idéal.*

Cet énoncé généralise donc bien la propriété connue pour les homogroupes. La première partie du théorème 5 a été démontrée indépendamment par G. Maury, qui a d'ailleurs déterminé tous les groupes homomorphes à un demi-groupe complètement simple, en caractérisant les sous-demi-groupes normaux et unitaires d'un tel demi-groupe.

(*) Séance du 13 avril 1959.

([1]) A. H. CLIFFORD, *Amer. J. Math.*, 70, 1948, p. 521-526.

([2]) A. H. CLIFFORD et D. D. MILLER, *Amer. J. Math.*, 70, 1948, p. 117-125.

([3]) P. DUBREIL, *Quelques problèmes d'Algèbre liés à la théorie des demi-groupes*, *Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956.

([4]) P. DUBREIL, *Algèbre*, 1, 2e éd., Cahiers Scientifiques, Gauthier-Villars.

([5]) P. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 393.

([6]) F. LÉVI, *Bull. Calcutta Math. Soc.*, 36, 1944, p. 141-146 et 38, 1946, p. 123-124.

([7]) R. STOLL, *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 475-481.

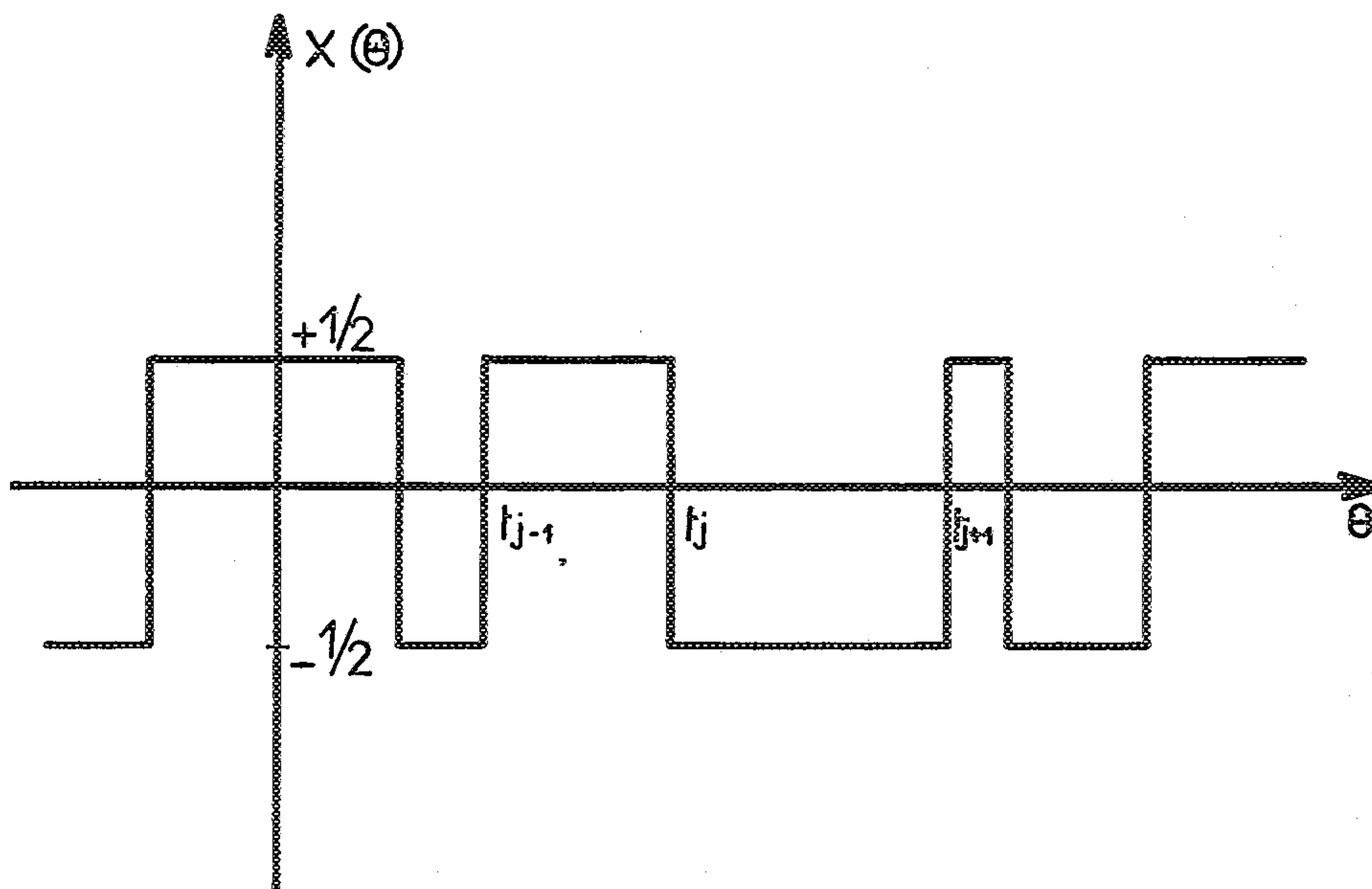
([8]) G. THIERRIN, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 83, 1955, p. 103-159.

([9]) Un complexe H d'un demi-groupe D est dit réflectif si la relation $a, b \in H$, $ab \in H$ entraîne $ba \in H$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Remarques sur certaines fonctions aléatoires dérivées d'un processus de Poisson.* Note (*) de M. BERNARD PICINBONO, transmise par M. Georges Darmois.

On étudie une fonction aléatoire dérivée d'un processus de Poisson et pouvant servir de modèle dans un certain nombre de problèmes. On donne les valeurs de l'ensemble des moments de cette fonction et de sa différentielle.

Certains problèmes de Physique ou d'Électronique conduisent à considérer des systèmes capables d'exister sous deux états, les transitions de l'un à l'autre, pratiquement instantanées, intervenant à des instants t_j répartis dans le temps selon une certaine loi de probabilité. Il s'agit fré-



quemment d'une distribution de Poisson stationnaire de densité ρ. L'évolution de tels systèmes est décrite par la fonction aléatoire $X(\theta)$ représentée sur la figure 1. [$-\infty < \theta < +\infty$, $X(\theta) = \pm 1/2$ avec des probabilités égales].

Je me propose d'indiquer ici diverses propriétés des moments de $X(\theta)$ qui complètent des résultats déjà connus ([1]). J'indique également les valeurs de moments tels que $E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_k)]$ liés à la « dérivée » de $X(\theta)$, constituée par une suite de fonctions de Dirac de signes alternés.

1. *Étude des moments* $E[X(\theta_1).X(\theta_2)\ldots X(\theta_k)]$. — Le produit $X(\theta_1)$, $X(\theta_2)\ldots X(\theta_k)$ est respectivement positif et négatif avec les probabilités $P_+(\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_k)$ et $P_-(\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_k)$ et l'on peut écrire :

$$E[X(\theta_1)\ldots X(\theta_k)] = \frac{1}{2^k}[P_+(\theta_1, \ldots, \theta_k) - P_-(\theta_1, \ldots, \theta_k)]. \tag{1}$$

Le calcul de ces probabilités donne, pour k impair,

$$P_+(\theta_1, \ldots, \theta_k) = P_-(\theta_1, \ldots, \theta_k). \tag{2}$$

D'où

$$E[X(\theta_1)\ldots X(\theta_{2k+1})] = 0. \tag{3}$$

On calcule les moments d'ordre pair par récurrence et l'on trouve

$$E[X(\theta_1)\ldots X(\theta_{2k})] = \frac{1}{2^{2k}} e^{-2\rho[(\theta'_2-\theta'_1)+(\theta'_4-\theta'_3)+\ldots+(\theta'_{2k}-\theta'_{2k-1})]} \tag{4}$$

où $\theta'_1, \theta'_2, \ldots, \theta'_{2k}$ est la permutation des $\theta_1, \ldots, \theta_{2k}$ telle que

$$\theta'_1 \leqq \theta'_2 \leqq \ldots \leqq \theta'_{2k}.$$

2. *Étude directe des moments* $E[dX(\theta_1).dX(\theta_2)\ldots dX(\theta_k)]$. — $dX(\theta) = 0$ s'il y a un nombre pair de t_j dans l'intervalle $d\theta$ et $dX(\theta) = \pm 1$ si ce nombre est impair [$+1$ si $X(\theta) = -1/2$ et -1 si $X(\theta) = +1/2$].

On trouve *dans tous les cas :*

$$E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_{2k+1})] = 0. \tag{5}$$

Lorsque tous les θ_i sont distincts on trouve

$$E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_{2k})] = (-1)^k \rho^{2k} e^{-2\rho[(\theta'_2-\theta'_1)+\ldots+(\theta'_{2k}-\theta'_{2k-1})]} d\theta_1 \ldots d\theta_{2k}, \tag{6}$$

les θ'_i étant définis par le fait que $\theta'_1, \theta'_2, \ldots, \theta'_{2k}$ est la permutation des $\theta_1, \ldots, \theta_{2k}$ telle que $\theta'_1 < \theta'_2 \ldots < \theta'_{2k}$. La relation (6) définit la répartition D_{2k} de l'élément $E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_{2k})]$ dans l'espace E_{2k} à $2k$ dimensions tout entier, cette répartition étant pourvue d'une densité.

Lorsque certains θ_i sont confondus, la relation (6) n'est plus valable. En particulier,

$$E[dN^{2k}(\theta)] = \rho\, d\theta. \tag{7}$$

D'une manière générale, l'expression dont on recherche l'espérance mathématique est alors du type $dX^{k_1}(\theta_1).dX^{k_2}(\theta_2)\ldots$. Elle comporte p instants θ_i distincts parmi lesquels a figureront dans un dX élevé à une puissance impaire (dX « impair ») et $(p-a)$ dans un dX élevé à une puissance paire (dX « pair »). (On peut montrer que a est pair.)

L'espérance mathématique cherchée est le produit de la contribution de l'ensemble des dX « pairs » par celle de l'ensemble des dX « impairs ». Cette dernière contribution est égale à

$$(-1)^{\frac{a}{2}} \rho^a e^{-2\rho[(\theta'_2-\theta'_1)+\ldots+(\theta'_a-\theta'_{a-1})]} d\theta'_2 \ldots d\theta'_a, \tag{8}$$

avec toujours la même définition des θ'.

La contribution de l'ensemble des dX « pairs » vaut :

$$(-1)^{\sum_1^{p-a} m_{a+s}} \rho^{p-a} d\theta_{a+1} \ldots d\theta_p, \tag{9}$$

où m_{a+s} est le nombre de θ'_j $(1 \leqq j \leqq a)$ postérieurs à θ_{a+s}.

Finalement lorsque parmi les $2k$ instants θ_i certains sont confondus l'élément différentiel cherché a la valeur

$$(10) \qquad (-1)^{\left[\frac{a}{2}+\sum_{1}^{p-a} m_{a+s}\right]} \rho^p e^{-2\rho[(\theta'_2-\theta'_1)+\ldots+(\theta'_a-\theta'_{a-1})]} d\theta_1 \ldots d\theta_p.$$

La relation (10) introduit des répartitions D_p d'éléments $E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_{2k})]$ sur des sous-multiplicités E_p de E_{2k}. Chacune des répartition est pourvue d'une densité dans E_p.

La répartition totale des $E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_{2k})]$ est la somme de toutes les répartitions correspondant à toutes les valeurs de p possibles et de la répartition D_{2k}.

Remarque. — On peut déduire les résultats de II de ceux de I en écrivant :

$$(11) \qquad E[dX(\theta_1)\ldots dX(\theta_{2k})] = \frac{\partial^{2k}}{\partial\theta_1\ldots\partial\theta_{2k}} E[X(\theta_1)\ldots X(\theta_{2k})]\, d\theta_1\ldots d\theta_{2k}.$$

Cette expression étant encore utilisable aux points où (4) a des singularités moyennant le symbolisme des fonctions de Dirac.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 143.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Influence de la vitesse de rotation sur le bruit des ventilateurs.* Note de M. André Jaumotte, transmise par M. Frans van den Dungen.

La Note a pour objet de justifier théoriquement que le bruit d'un ventilateur varie comme la cinquième puissance de sa vitesse de rotation. La justification est obtenue à partir de la formule établie par Lighthill pour le bruit d'origine aérodynamique. La valeur théorique est confirmée par des essais sur quatre machines, dans une large gamme de variation de la vitesse de rotation.

1. On sait que la loi générale de similitude acoustique d'un ventilateur peut s'écrire [1] : $i = (\rho a^3/\rho_0 a_0^3)\, i_{\text{air}}$, où i est l'intensité sonore correspondant au fonctionnement de la machine avec un fluide de masse spécifique ρ, dans lequel la vitesse du son est a, et où i_{air} est l'intensité sonore correspondant au fonctionnement avec de l'air aux conditions standard (masse spécifique ρ_0 et vitesse du son a_0).

En utilisant l'échelle logarithmique d'intensité sonore, le bruit L, mesuré en décibels, peut s'écrire

$$L = 10 \log_{10} \frac{\rho a^3}{\rho_0 a_0^3} + L_{\text{air}}, \tag{1}$$

où L_{air} est l'intensité sonore en décibels pour le fonctionnement avec de l'air aux conditions standard.

L'intensité sonore L_{air} est fonction du coefficient de débit du ventilateur δ, du nombre de Reynolds caractéristique de l'écoulement Re et du rapport M de la vitesse périphérique du rotor à la vitesse du son a_0, variable de même nature que le nombre de Mach dans un écoulement de fluide compressible.

Le nombre de Reynolds détermine les effets de viscosité, donc l'importance des couches limites. Comme il n'agit que sur le bruit de turbulence qui constitue la composante la plus faible du bruit de la machine, son influence peut être négligée et l'on peut admettre

$$L_{\text{air}} = f(\delta, M). \tag{2}$$

Notre but est d'expliciter cette expression, en fonction de M.

2. En considérant un écoulement comportant des fluctuations et occupant une partie limitée d'un grand volume fluide dont le reste est au repos, Lighthill [2] a établi l'expression de la puissance acoustique W_s provenant de l'écoulement

$$W_s = \frac{k \rho_0 A V^8}{a_0^5}, \tag{3}$$

où k est un facteur de proportionnalité, A et V une surface et une vitesse caractéristiques de l'écoulement, ρ_0 et a_0 la masse spécifique et la vitesse du son du fluide au repos.

Appliquons la formule de Lighthill à la puissance sonore d'origine aérodynamique émise par un ventilateur fonctionnant avec de l'air aux

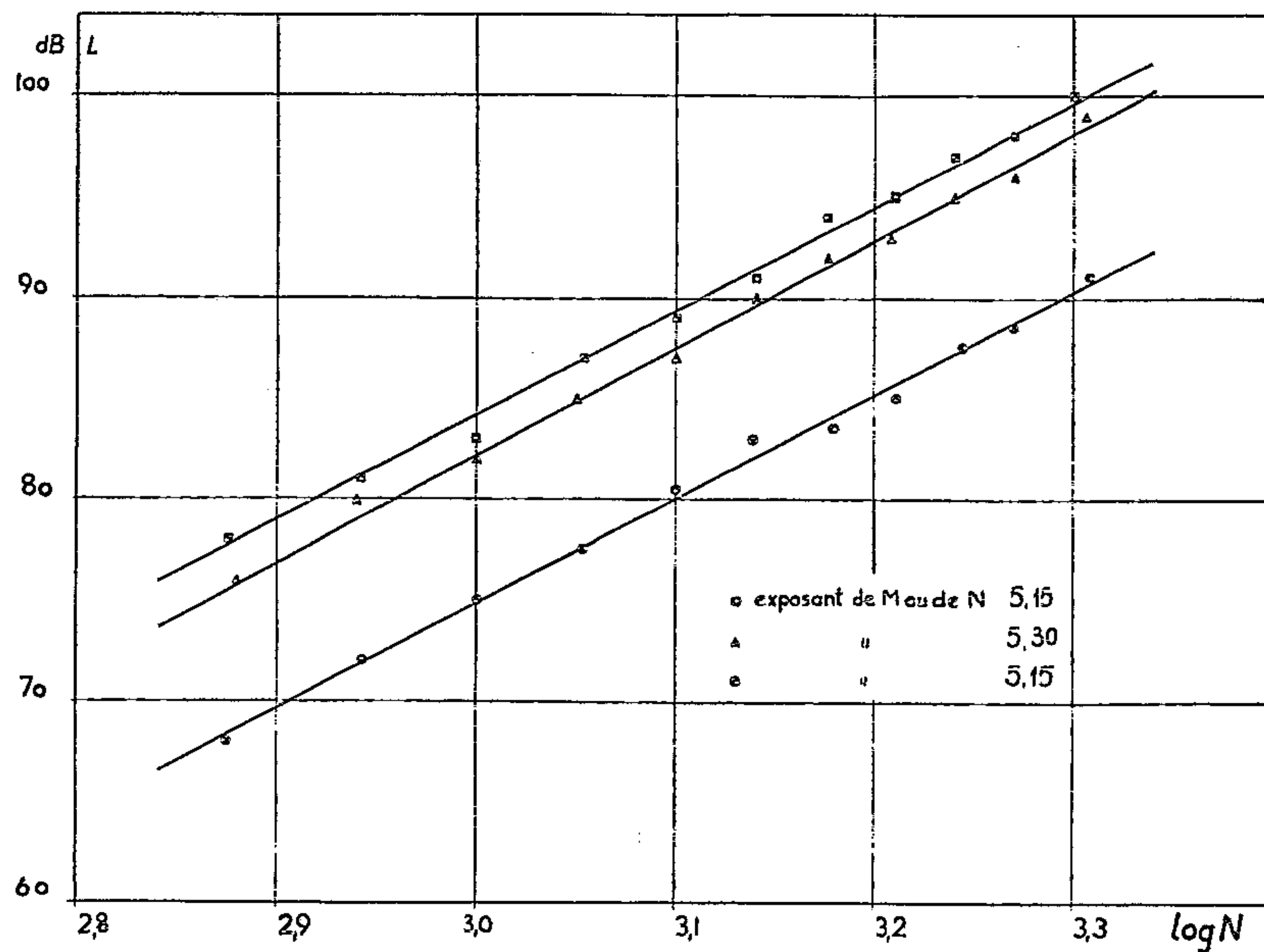


Fig. 1.

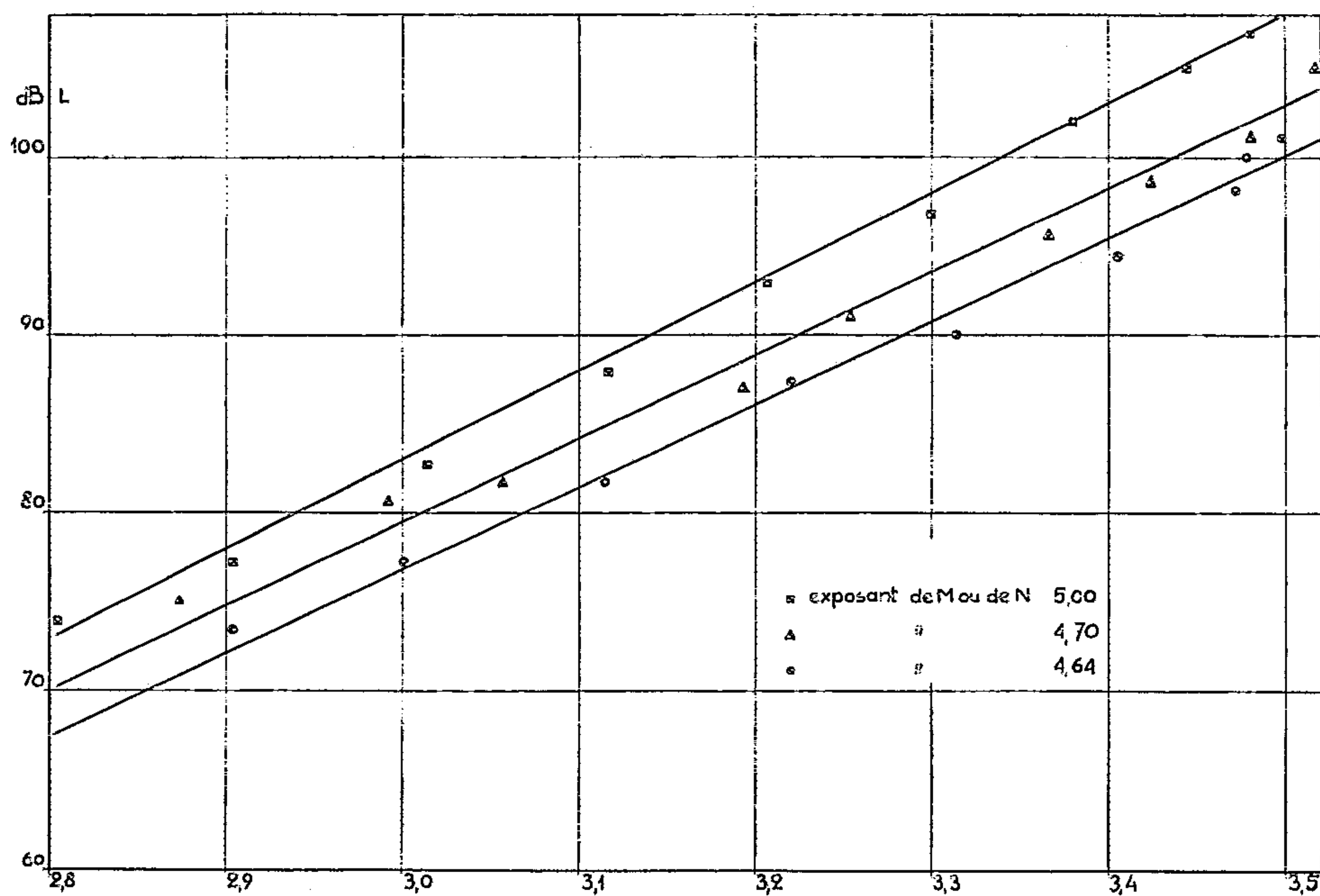


Fig. 2.

conditions standard et faisons apparaître le débit massique m de l'écoulement (proportionnel à ρ_0 AV) et la vitesse périphérique du rotor u. Nous obtenons $W_s = k'mu^2 (V/u)^7 (u/a_0)^5$.

Pour tout fonctionnement en similitude (V/u) est une constante; mu^2 est

proportionnel à la puissance utile et par conséquent, d'après les propriétés de similitude de la puissance, à $\rho a_0^3 r^2$. On en déduit

$$(4)\qquad \frac{W_s}{\rho a_0^3 r^2} = KM^5 \quad \text{ou} \quad \frac{i}{\rho a_0^3} = KM^5 \quad \text{ou} \quad L_{air} = K.50 \log_{10} M,$$

K étant une fonction du champ des vitesses donc du coefficient de débit δ de la machine.

On aboutit ainsi à la conclusion que l'intensité sonore *d'un ventilateur fonctionnant sur une ouverture donnée est proportionnelle à la cinquième puissance de sa vitesse de rotation.*

En portant (4) dans (1), on obtient l'expression générale du bruit d'un ventilateur fonctionnant avec un fluide quelconque

$$(5)\qquad L = 10 \log_{10} \frac{\rho a^3}{\rho_0 a_0^3} + K(\delta).50 \log_{10} M.$$

3. Les conclusions précédentes ont fait l'objet de vérifications sur quatre installations différentes dans une large gamme de vitesses (rapport 1 à 5). Les exposants trouvés pour M varient entre 4,6 et 5,6. A titre d'exemple, la figure 1 donne quelques résultats pour un rotor axial isolé et la figure 2 pour un ventilateur axial à deux étages. Pour un ventilateur centrifuge, on a trouvé une valeur de 4,86. Ces résultats sont confirmés par les mesures de Madison et Graham [3] (exposant 5) et par celles de Riollet [4] qui donne deux exemples où les exposants de M sont de 4,5 et 5,3.

(1) G. RIOLLET, *Actes du 9e Congrès international de Mécanique appliquée*, Bruxelles, II, 1957, p. 448-458.

(2) M. J. LIGHTHILL, *Proc. Roy. Soc.*, 211, 1952 et 224, 1954.

(3) R. D. MADISON et J. B. GRAHAM, *Heating, Piping and Air Conditioning*, janvier 1958.

(4) G. RIOLLET, *loc. cit.*

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la position des singularités dans les solutions de l'équation de la couche limite.* Note de M. **David Meksyn**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons l'équation

$$f''' + ff'' = \lambda(1 - f'^2), \tag{1}$$

où λ est un paramètre, les accents indiquant des différentiations par rapport à la variable x.

Supposons que $f(x)$ ait un pôle pour $x = -x_1$, et admettons pour f la forme

$$f(x) = \frac{k}{(x - x_1)^n} + P(x), \tag{2}$$

où k et n sont des nombres inconnus, et $P(x)$ une fonction, soit finie, soit d'un ordre de grandeur moindre que le premier terme, lorsque $x \to -x_1$.

Substituant (2) dans (1), et faisant tendre x vers $-x_1$, nous trouvons aisément qu'on doit choisir $n = 1$, et $k = 6/(2 + \lambda)$.

Considérons deux cas particuliers :

1° Soit

$$\lambda = 0, \qquad f(0) = f'(0) = 0, \qquad f''(0) = a.$$

Le calcul donne alors

$$f(x) = \frac{ax^2}{2!} - \frac{a^2x^5}{5!} + \frac{11a^3x^8}{8!} - \frac{375a^4x^{11}}{11!} - \ldots. \tag{3}$$

Comme $F(x) = \int_0^x f(x)\,dx$ est invariant dans la transformation $\binom{\omega x}{x}$ où $\omega^3 = 1$, les termes polaires doivent être également invariants dans la même transformation et, par conséquent, ils interviennent seulement par l'expression

$$3\left[\frac{1}{x + x_1} + \frac{1}{x + \omega x_1} + \frac{1}{x + \omega^2 x_1}\right] = \frac{9x^2}{x^3 + x_1^3}$$

pour ce qui concerne *un* pôle x_1 et, par conséquent, on a

$$f(x) \approx \sum_n \frac{9x^2}{x^3 + x_1^3}, \qquad |x_1| < |x_2| < \ldots. \tag{4}$$

Pour trouver x_1, dérivons les deux membres de (4) par rapport à x, et posons $x = 0$. En augmentant le nombre des dérivations, les termes dépendant de x_1^3 doivent prédominer, ce qui permet de les approcher.

On obtient un meilleur résultat, avec moins de calcul, en considérant x_1^3 comme provenant du rapport de deux termes consécutifs du développement; pour simplifier, on divisera les deux membres de (4) par x^2, et l'on différentiera par rapport à x^3.

Les résultats obtenus, en partant du second terme dans la formule (3), sont

$$ax_1^3 \approx 29,0, \quad 29,3, \quad 29,8, \quad \ldots$$

et, par suite, les pôles sont donnés par $x \approx -(3,1/a^{1/3})\,\omega^n$ avec $\omega^3 = 1$, $n = 0, 1, 2$; $a = 0,4696$ en supposant $f'(\infty) = 1$.

L'existence d'un pôle pour $x \approx -(3,1/a^{1/3})$ a été déjà indiquée par B. Punnis (¹) au moyen d'un procédé numérique de résolution de l'équation (1).

2° Considérons encore le cas où

$$f(0) = f'(0) = f''(0) = 0.$$

On trouve alors

$$f(x) = \frac{\lambda x^3}{3!} - \frac{2\lambda^2(2+3\lambda)x^7}{7!} + \frac{16\lambda^3(2+3\lambda)(8+4\lambda)x^{11}}{11!} - \ldots,$$

avec $\lambda = 0,199$ si $f'(\infty) = 1$.

En suivant une marche analogue à celle du premier cas, nous trouvons pour les termes polaires l'expression globale

$$\frac{24}{2+\lambda}\,\frac{x^3}{x^4+x_1^4},$$

si x_1 est l'un des pôles, et les pôles les plus voisins de l'origine $x = 0$ sont approximativement

$$x \approx 4,8\,e^{\frac{i\pi}{4}}\,\omega^n, \qquad \text{avec} \quad \omega^4 = 1 \qquad \text{et} \qquad n = 0, 1, 2, 3.$$

(¹) B. Punnis, *Arch. Math.*, 7, 1956, p. 165.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Les particules de spin 1/2 comme semi-spineurs d'un espace à six dimensions et la conservation de la parité.* Note de M. Georges Allard, transmise par M. Francis Perrin.

On suggère que l'abandon de la conservation de la parité est un indice de la nécessité de définir les êtres géométriques représentant une particule élémentaire dans un espace vectoriel à un nombre de dimensions supérieur à 4. Utilisant un espace à six dimensions, on donne les équations d'évolution, et l'on montre que leur solution s'obtient immédiatement à partir de celle des équations de Dirac.

Le principe de conservation de la parité consiste à n'admettre que des hamiltoniens d'interaction donnant des éléments de matrice invariants par rapport au groupe des rotations et retournements dans l'espace de Minkowski, invariants pouvant être obtenus par multiplication contractée de deux éléments tensoriels de même espèce. L'abandon de ce principe consiste à admettre, à côté de tels invariants, des pseudo-invariants. Or, la théorie de la Relativité a conduit à associer, par exemple, le vecteur champ électrique au pseudo-vecteur induction magnétique pour former un être unique qui est un tenseur antisymétrique du second rang dans l'espace de Minkowski. On peut alors se demander si la nécessité d'abandonner la conservation de la parité n'indique pas que l'espace dans lequel on doit définir les êtres géométriques représentant une particule élémentaire, tout en restant pseudo-euclidien à un carré négatif (le temps), doit avoir un nombre de dimensions supérieur à 4. Nous allons considérer un espace à six dimensions dont la forme fondamentale sera $x^2+y^2+z^2+u^2+v^2-c^2t^2$, u et v représentant deux nouvelles dimensions dont la signification physique nous échappe actuellement.

La définition des spineurs, spineurs conjugués, matrice représentant un vecteur, etc., ont été données par Cartan (1) pour un espace à un nombre quelconque de dimensions. Nous résumerons donc seulement ses résultats, pour le cas qui nous intéresse, en choisissant l'ordre suivant pour les indices des composantes d'un spineur : 0, 12, 13, 23, 1, 2, 3, 123. Les spineurs ont huit composantes (2) et se décomposent en deux semi-spineurs à quatre composantes, de première espèce (φ) et de deuxième espèce (χ). Le semi-spineur conjugué de φ, par exemple, a pour composantes $-\varphi_2^*, \varphi_1^*, \varphi_4^*, -\varphi_3^*$ et c'est un semi-spineur de première espèce, comme φ. Tous les semi-spineurs sont simples et l'on ne peut former, au moyen des produits $\varphi_\alpha \varphi_\beta$, qu'un seul être géométrique non identiquement nul et qui est un trivecteur isotrope, plus précisément un semi-trivecteur isotrope de première espèce; un semi-spineur χ donne un semi-trivecteur isotrope de deuxième espèce. Comme un retournement transforme φ en χ, on peut dire avec Cartan qu'un semi-spineur est représenté par un trivecteur polarisé; remarquons que, contrairement à ce qui se passe dans l'espace de Minkowski, un même retournement effectué deux fois de suite redonne le semi-spineur initial. On peut former des covariants bilinéaires avec deux semi-spineurs; si ceux-ci sont de même espèce, les seuls qui ne soient pas identiquement nuls sont un vecteur et un semi-trivecteur; s'ils sont d'espèce différente, on ne peut former qu'un scalaire et un bivecteur. Avec φ et le conjugué de φ' (de même espèce que φ'), le calcul montre que le vecteur (à six composantes) associe le vecteur qu'on formerait dans un espace de

Minkowski si φ était un spineur de cet espace, au scalaire et au pseudo-scalaire. Le semi-trivecteur qu'on peut aussi former associe le bivecteur et le pseudo-vecteur de l'espace de Minkowski. Avec φ et le conjugué de χ on forme un scalaire (identique au scalaire usuel) et un bivecteur (à 15 composantes) associant le bivecteur, le vecteur, le pseudo-vecteur et le pseudo-scalaire usuels. Comme il est impossible de former, par exemple, un vecteur et un pseudo-vecteur, on voit que lorsqu'on cherchera à former des expressions quadri linéaires avec les composantes de quatre semi-spineurs, on ne pourra obtenir que des invariants et non des pseudo-invariants : on sera donc contraint de respecter la conservation de la parité.

Faisons alors l'hypothèse qu'une particule de spin 1/2 est représentée par un semi-spineur. Cela oblige à admettre que cette particule est susceptible de deux états de polarisation, le passage de l'un à l'autre étant le résultat d'une symétrie. Pour obtenir les équations d'évolution les plus simples possible, on peut, comme l'a indiqué Cartan, former une matrice symbolique $(\partial/\partial x)$ en remplaçant dans la matrice représentant un vecteur, les composantes $x, y, \ldots$ de ce vecteur par $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \ldots$ et écrire que le produit $(\partial/\partial x)\varphi$ est identiquement nul. On supposera en outre que φ ne dépend des coordonnées supplémentaires u et v que par un facteur exponentiel et l'on posera :

$$\frac{\partial}{\partial u} = -i\frac{mc}{\hbar}\cos\theta, \qquad \frac{\partial}{\partial v} = -i\frac{mc}{\hbar}\sin\theta,$$

m et θ étant des constantes. Pour un semi-spineur φ les équations d'évolution s'écrivent

$$i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \left[i\hbar c\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z}\right) + \alpha_4\, mc\cos\theta + \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4\, mc\sin\theta\right]\varphi,$$

où les α_k sont les matrices bien connues. Elles ne diffèrent des équations de Dirac que par le dernier terme. Pour un semi-spineur χ, les équations sont les mêmes avec seulement changement de signe de θ.

On introduira un champ électromagnétique extérieur à la manière habituelle, mais en supposant nulles les composantes du potentiel dans les directions Ou et Ov. Les équations d'évolution du semi-spineur conjugué sont les mêmes que celles du semi-spineur direct mais avec changement de signe de la masse et de la charge mais non de θ : il représente donc l'antiparticule. Si l'on pose $\psi = [\cos(\theta/2) + \gamma_5 \sin(\theta/2)]\varphi$ où γ_5 a sa signification usuelle on trouve, pour les équations en ψ :

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[i\hbar c\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z}\right) + \alpha_4\, mc\right]\psi.$$

Ce sont les équations de Dirac, et cela justifie que nous ayons appelé masse la constante m. On voit ainsi que, en ce qui concerne, par exemple, les niveaux d'énergie, rien ne sera changé à la théorie habituelle. Mais lorsqu'on voudra former un hamiltonien d'interaction pour interpréter

par exemple les radioactivités β, on devra partir d'éléments invariants dans l'espace à six dimensions. Si par exemple les quatre particules en cause sont dans le même état de polarisation on ne pourra former que deux invariants provenant de la multiplication contractée, soit de deux vecteurs soit de deux semi-trivecteurs et ces invariants devront être formés avec les composantes des φ. Or, on a $\varphi = [\cos(\theta/2) - \gamma_5 \sin(\theta/2)]\psi$. En fonction des ψ on verra donc apparaître des termes où un « scalaire » usuel multiplie un « scalaire »... et aussi des termes où un « scalaire » multiplie un « pseudo-scalaire ». Il en résulte que, bien que la conservation de la parité soit inéluctable dans l'espace à six dimensions, la transcription des résultats (par l'intermédiaire des ψ) dans l'espace de Minkowski semblera violer cette conservation.

(1) *Leçons sur la théorie des spineurs*, Hermann et Cie, Paris, 1938.

(2) Plusieurs auteurs ont envisagé l'emploi de spineurs à 8 composantes et d'un espace à 6 dimensions ; les considérations de S. Tanaka (*Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1354-1357), semblent celles qui se rapprochent le plus des nôtres.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La signification statistique des amplitudes en Mécanique ondulatoire des systèmes.* Note (*) de M. **João Andrade e Silva**, présentée par M. Louis de Broglie.

Généralisation d'un théorème statistique, démontré par MM. Bohm et Vigier pour une seule particule, à la représentation des systèmes dans l'espace physique.

1. Dans le cadre de l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire MM. Bohm et Vigier ont démontré [1], à partir d'une hypothèse des fluctuations aléatoires, que $|\Psi|^2 d\tau$ (Ψ étant une onde fictive proportionnelle à l'onde réelle v) nous donne la probabilité de présence de la singularité dans l'élément de volume $d\tau$. Ils retrouvaient ainsi, en s'appuyant sur d'autres postulats, un résultat classique fondamental. La formulation préalable d'une hypothèse des fluctuations aléatoires généralisée [2] va nous permettre maintenant l'extension de ce résultat au cas des systèmes.

2. Soit un système physique constitué par deux fluides avec les inhomogénéités correspondantes [3] et supposons que les formes initiales des fluides sont connues; nous allons montrer qu'il est possible de traduire l'action d'une des particules sur l'autre en introduisant dans l'équation d'évolution d'une particule isolée un potentiel classique et un potentiel quantique supplémentaires bien déterminés et qui ne dépendent que d'un paramètre vectoriel.

Réellement, d'après les équations d'évolution du système, leur solution ne dépend que des formes initiales des fluides [2], supposées données; nous avons donc $a_i = a_i\left(\vec{r}, \vec{R}_k(t), t\right)$. Il en découle la connaissance du potentiel quantique d'interaction en fonction des mêmes variables parce qu'il ne dépend que de a_i et de a_k [d'où $\vec{R}_i(t)$ peut être éliminé par l'utilisation du théorème du guidage]:

$$(1) \qquad Q_{ik} = -\frac{h^2}{2}\left[\frac{1}{m_i}\left(\frac{\nabla_i^2 a_k}{a_k} + \frac{2(\nabla a_i \nabla_i a_k)}{a_i a_k}\right) + \frac{1}{m_k}\left(\frac{\nabla_k^2 a_i}{a_i} + \frac{2(\nabla a_k \nabla_k a_i)}{a_i a_k}\right)\right].$$

Le potentiel classique d'interaction sur ce fluide i est fonction des mêmes variables : $V_{ik} = V_{ik}\left(\vec{r}, R_k(t), t\right)$. Ainsi, si nous ajoutons à l'équation de Schrödinger ces potentiels supplémentaires, nous aurons bien le même mouvement pour la particule i. Évidemment, $\vec{R}_k(t)$, qui représente le mouvement de l'inhomogénéité k, ne peut pas être imposé *a priori;* il doit être corrélé avec $\vec{R}_i(t)$.

Grâce à l'hypothèse des fluctuations aléatoires généralisée précédemment proposée, ce résultat doit se maintenir même en présence de fluctuations, en particulier parce que, étant donnée la correspondance biunivoque

entre les éléments de la famille de couples de fluides (laquelle représente le système en absence d'une connaissance précise des trajectoires) et les mouvements corrélés des inhomogénéités, le choix d'un certain mouvement pour l'inhomogénéité k implique la détermination d'un couple précis de la famille, notre hypothèse généralisée se réduisant alors à celle de Bohm-Vigier. Certes, le mouvement de l'inhomogénéité k est, dans ces conditions, inconnaissable, mais, en conformité avec les idées de base de la théorie, le concept garde toujours son sens et ceci suffit pour que le raisonnement puisse être maintenu.

Or la démonstration de MM. Bohm et Vigier, tout en imposant explicitement l'existence d'une équation de continuité hydrodynamique (qui existe aussi dans notre cas) ne fait aucune restriction sur la forme des potentiels (classiques ou quantiques) qui peuvent apparaître dans l'équation du mouvement; d'ailleurs, rien ne nous empêche d'y introduire des potentiels fonctions d'un paramètre. Dans ces conditions un résultat essentiel est acquis : nous savons que Ψ_i (Ψ_i étant une onde fictive proportionnelle à l'onde réelle φ_i) nous donne la densité de probabilité de présence de l'inhomogénéité i à chaque point du fluide correspondant.

3. Nous devons néanmoins prendre en considération le fait que Ψ_i est aussi une fonction de $\vec{R}_k(t)$. Ceci s'interprète aisément : $|\Psi_i(\vec{r}_i R_k(t), t)|^2 d\tau$ est la probabilité de présence de l'inhomogénéité i dans l'élément de volume $d\tau$, l'inhomogénéité k se trouvant alors au point $\vec{R}_k(t)$. Or les fonctions $\vec{R}_k(t)$ sont, par hypothèse, inconnaissables; nous n'avons que des probabilités de présence. Donc $|\Psi_i|^2 d\tau$ correspond à une situation physique qui ne peut pas être identifiée. Mais nous pouvons aussi bien interpréter ce théorème en regardant $|\Psi_i|^2$ comme une fonction qui nous donne à chaque instant le poids statistique de l'ensemble des couples de fluides qui attribuent toutes les positions possibles à l'inhomogénéité i, l'inhomogénéité k se trouvant toujours au point $\vec{R}_k(t)$; et un résultat symétrique est valable pour $|\Psi_k|^2$.

Si nous voulons la probabilité pour que l'inhomogénéité i soit en $d\tau_i$ et l'inhomogénéité k soit en $d\tau_k$ nous n'avons ainsi qu'à prendre dans l'ensemble total des couples de fluides tous ceux qui satisfont cette condition, chacun avec le poids statistique correspondant. Il est clair que nous en avons $|\Psi_i|^2 |\Psi_k|^2 d\tau_i d\tau_k$. Et il nous faut encore remarquer que ($\vec{r}_i$ et $\vec{r}_k$ étant deux points choisis à l'intérieur des volumes $d\tau_i$ et $d\tau_k$) cette probabilité s'écrit explicitement,

$$|\Psi_i(\vec{r}_i, \vec{r}_k, t)|^2 |\Psi_k(\vec{r}_k, \vec{r}_i, t)|^2 d\tau_i d\tau_k \tag{2}$$

parce que $\vec{r}$ correspond à l'inhomogénéité k en Ψ_k et à l'inhomogénéité i en Ψ_i.

4. Des considérations de cohérence de cette interprétation exigent que

deux conditions soient satisfaites par les fonctions Ψ_i : elles doivent être normalisables et cette normalisation doit se conserver au cours du temps à la suite des équations du mouvement. Or ces équations,

$$\Delta\Psi_i - \frac{2m_i}{\hbar^2}(V_{ik} + Q_{ik})\Psi_i = \frac{2m_i i}{\hbar}\frac{\partial\Psi_i}{\partial t}, \tag{3}$$

où Q_{ik} est le potentiel quantique d'interaction (1), répondent bien à ces exigences. Car Q_{ik} étant, d'après sa définition, une fonction réelle il suffit de multiplier (3) par Ψ_i^*, de prendre l'équation complexe conjuguée et d'en faire la différence; il nous vient l'équation de conservation habituelle.

Il peut sembler plus difficile de démontrer que les Ψ_i sont normalisables vu le caractère non linéaire des équations d'évolution qui résulte de la forme imposée au potentiel quantique d'interaction. Mais ce potentiel est une fonction homogène de a_i et de a_k et cette propriété suffit pour autoriser toujours la normalisation.

5. Du point de vue de l'interprétation causale, le formalisme de l'espace de configuration n'est rien de plus qu'une transcription mathématique de certaines propriétés de la représentation fondamentale dans l'espace physique. Et pour ce qui est de la théorie statistique développée ici, cette transcription est immédiate. Car l'amplitude de l'onde fictive dans l'espace de configuration a été définie [4] par l'équation

$$a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = a_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\, a_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t), \tag{4}$$

où a_i ($i = 1,2$) est l'amplitude de l'onde réelle v_i. Si nous nous rappelons de la signification statistique démontrée pour l'expression (2) il devient clair que la probabilité pour que l'inhomogénéité 1 soit en $d\tau_1$ et l'inhomogénéité 2 soit en $d\tau_2$ est représentée dans l'espace de configuration par

$$C^2 a^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\, d\tau_1,\, d\tau_2, \tag{5}$$

C, la constante de normalisation, étant le produit des constantes de normalisation de l'espace physique C_i ($\Psi_i = C_i v_i$). Le postulat habituel est ainsi retrouvé.

6. Tous ces résultats restent, *mutatis mutandis*, valables pour des systèmes d'un nombre arbitraire de particules de nature différente. Une analyse plus détaillée de cette question sera présentée ailleurs.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) D. Bohm et J.-P. Vigier, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 208.

(2) J. Andrade e Silva, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1785.

(3) Nous utilisons ici les modèles hydrodynamiques développés auparavant. Le mot particule est employé dans le sens le plus large, c'est-à-dire : un fluide plus l'inhomogénéité correspondante.

(4) L. de Broglie et J. Andrade e Silva, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 529.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Photoproduction de deux pions par un nucléon.* Note de M. PIERRE SERGENT, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons d'évaluer à l'aide du modèle de la source fixe, les amplitudes de probabilités relatives à la réaction $\gamma + N \rightarrow N + \pi + \pi$ (1) en fonction des résultats obtenus par différents auteurs sur les réactions suivantes : $N + \pi \rightarrow N + \pi$ (diffusion pion-nucléon); $N + \gamma \rightarrow N + \pi$ (photoproduction); $N + \pi \rightarrow N + \pi + \pi$.

Pour simplifier nous négligerons la partie isoscalaire du courant nucléaire :

$$j_N \sim j_V = A(k) V_3(\varepsilon \wedge k), \qquad A(k) = \frac{\mu}{f} \mathfrak{M} F(k^2), \qquad F(0) = 1, \qquad A(k) \sim 0,17 \frac{e}{f} F(k^2).$$

Quant au courant mésique, nous aurons besoin des expressions suivantes :

$$[j_{lk}, a_q] = i C(k, q)(\partial_{q2} V_1(q\varepsilon) - \partial_{q1} V_2(q\varepsilon)), \qquad C(k, q) = \frac{e}{(2k)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{q};$$

$$\langle \alpha | [j_M, a_q] | \beta \rangle = \frac{2 i D(k, q)}{q'_0} \{ \partial_{q2} \langle \alpha | V_1(q') | \beta \rangle - \partial_{q1} \langle \alpha | V_2(q') | \beta \rangle \};$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha | [j_M, a_q] | \bar{n}\beta \rangle = {} & i D(k, q) \langle \alpha q | n\beta \rangle \\ & + i D(k, q) \{ \partial_{q2} \langle \alpha | V_1(q') | n\beta \rangle - \partial_{q1} \langle \alpha | V_2(q') | n\beta \rangle \} \\ & \times \left(\frac{1}{q'_0 + E_n} + \frac{1}{q'_0 - E_n + i\varepsilon} \right), \end{aligned}$$

$$\vec{q}' = \vec{k} - \vec{q}, \qquad q_0'^2 = \mu^2 + q'^2, \qquad D(k, q) = \frac{e}{(2 k q_0 q'_0)^{\frac{1}{2}}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{q}^{\star}.$$

L'élément de matrice cherché est

$$\langle \bar{q} \bar{r} \alpha | j_k | \beta \rangle.$$

Nous le relierons aux éléments suivants :
diffusion pion-nucléon :

$$\langle \bar{q} \alpha | V_p | \beta \rangle;$$

photoproduction :

$\langle \bar{q} \alpha | j_k | \beta \rangle$,
$\langle \bar{q} \bar{r} \alpha | V_p | \beta \rangle$ correspondant à $\pi + N \rightarrow N + \pi + \pi$,
$\langle \bar{r} \alpha | (V_q a_p^+ + V_p a_q^+) | \beta \rangle$ correspondant à $\pi + \pi + N \rightarrow N + \pi$;

$\langle \bar{r} \alpha | (V_q^+ a_p + V_q^+ a_q) | \beta \rangle$ étant relié simplement à l'élément précédent (3). Nous développerons le produit de deux opérateurs, en insérant un système complet d'états intermédiaires; mais, comme d'habitude, nous ne tiendrons compte que des états suivants : $\alpha \rangle$ états du nucléon physique, $\bar{n}\alpha \rangle$ états du nucléon physique accompagné d'un méson entrant. De la sorte on voit apparaître les éléments cités plus haut :

$$\begin{aligned} T_1 = {} & \langle \alpha | V_q^+ a_r + V_r^+ a_q | \bar{n} \rangle \frac{1}{E_{qr} - E_n + i\varepsilon} \langle \bar{n} | j_k | \beta \rangle \\ & - \langle \alpha | j_k | \bar{n} \rangle \frac{1}{E_{qr} + E_n} \langle \bar{n} | V_q^+ a_r + V_r^+ a_q | \beta \rangle, \end{aligned}$$

$$T_2 = \langle \alpha | [j_k, a_q] | \bar{n} \rangle \frac{1}{E_r + E_n} \langle \bar{n} | V_r^+ | \beta \rangle + \langle \alpha | [j_k, a_r] | \bar{n} \rangle \frac{1}{E_q + E_n} \langle \bar{n} | V_q^+ | \beta \rangle,$$

$$T_3 = \langle \alpha | [a_q [a_r, j_k]] | \beta \rangle.$$

Le terme T_3 est nul car il correspond à la création de deux pions par un photon, indépendamment du nucléon.

La partie nucléaire, supposée essentiellement isovectorielle (c'est-à-dire les moments magnétiques du neutron et du proton égaux et de signes contraires) fournit l'élément de matrice $\langle \bar{q}\bar{r}\alpha | V_3 | \beta \rangle$ relatif à la réaction $\pi_0 + N \rightarrow N + \pi + \pi$; le méson neutre équivaut au photon incident, possède une masse nulle et une impulsion égale à celle du photon incident et dirigée suivant le champ magnétique. Dans la suite, nous désignerons par j le courant mésique.

Nous envisagerons d'abord la contribution des termes sans méson intermédiaire. Nous tiendrons compte de la forme particulière de

$$\langle \alpha | V_q^+ a_r + V_r^+ a_q | \gamma \bar{n} \rangle = \langle \bar{n}\gamma | [T] | q r \alpha \rangle^* + \delta_{nq} \langle \alpha | V_r^+ | \gamma \rangle + \delta_{nr} \langle \alpha | V_q^+ | \beta \rangle.$$

D'où la contribution suivante :

$T_{10} = 0$ par définition du courant mésique ; $\quad T_{20} = T'_{20} + T''_{20}$;

$$T'_{20} = \sum_{\gamma} \frac{\langle \alpha | [j, a_q] | \gamma \rangle \langle \gamma | V_r^+ | \beta \rangle}{E_r} + \sum_{\gamma} \frac{\langle \alpha | [j, \alpha_r] | \gamma \rangle \langle \gamma | V_q^+ | \beta \rangle}{E_q};$$

$$T''_{20} = \sum_{\gamma} \frac{\langle \alpha | V_r^+ | \gamma \rangle \langle \gamma \bar{q} | j | \beta \rangle}{E_r} + \sum_{\gamma} \frac{\langle \alpha | V_q^+ | \gamma \rangle \langle \gamma \bar{r} | j | \beta \rangle}{E_q}.$$

Pour des raisons exposées dans [2], nous approcherons l'élément $\langle \gamma \bar{q} | j | \beta \rangle$ par $\langle \gamma | [a_q, j] | \beta \rangle$ alors T_{20} prend la forme simple $(\alpha | \Theta_{20} | \beta)$ (α désignant la partie angulaire et isotopique de $\langle \alpha$)

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} \Theta_{20} \sim iZ \dfrac{C(k, q)}{r_0} [V_r, \delta_{q2} V_1(q\varepsilon) - \delta_{q1} V_2(q\varepsilon)] + 2iZ \dfrac{D(k, q)}{q'_0 r_0} [V_r, \delta_{q2} V_1(q') - \delta_{q1} V_2(q')], \\ Z = \dfrac{f^2}{f_0^2}, \qquad \hbar = c = 1, \qquad f^2 = 0{,}08, \qquad f_0^2 \simeq 0{,}2 \end{cases}$$

+ terme analogue obtenu par échange des indices q et r.

Seul le deuxième terme fournit deux ondes p.

Considérons maintenant les termes à un méson intermédiaire $T_{11} + T_{21} + T'$:

$$T_{11} = \sum_{\gamma n} \frac{\langle \bar{n}\gamma | [T] | q r \alpha \rangle^* \langle \gamma \bar{n} | j | \beta \rangle}{E_{qr} - E_n + i\varepsilon} - \sum_{n\gamma} \frac{\langle \alpha | j | \gamma \bar{n} \rangle \langle \gamma \bar{n} | V_q^+ a_r + V_r^+ a_q | \beta \rangle}{E_{qr} + E_n},$$

$$T_{21} = \sum_{\gamma n} \frac{\langle \alpha | [j, a_q] | \gamma \bar{n} \rangle \langle \gamma \bar{n} | V_r^+ | \beta \rangle}{E_r + E_n} + \sum_{n\gamma} \frac{\langle \alpha | [j, a_r] | \bar{n}\gamma \rangle \langle \bar{n}\gamma | V_q^+ | \beta \rangle}{E_q + E_n},$$

$$T' = 2 \sum_{\gamma n} \left\{ \frac{\langle \alpha | V_q^+ | \gamma \bar{n} \rangle \langle \gamma \overline{nr} | j | \beta \rangle}{E_q - E_n + i\varepsilon} + \frac{\langle \alpha | V_r^+ | \gamma \bar{n} \rangle \langle \gamma \overline{nq} | j | \beta \rangle}{E_r - E_n + i\varepsilon} \right\}.$$

Nous avons utilisé la formule suivante :

$$a_q | m n \gamma \rangle = \delta_{qn} | m \gamma \rangle + \delta_{qm} | n \gamma \rangle + \ldots$$

traduisant la contribution de deux mésons intermédiaires, dont l'un n'interagit pas.

Nous extrairons de T_{21},

$$\text{(II)} \qquad i\frac{D(k, q)}{E_q + E_r}\{\delta_{q2}\langle \alpha\bar{q} \mid V_r \mid \beta\rangle - \delta_{q1}\langle \alpha\bar{q} \mid V_r \mid \beta\rangle\}$$

$+$ terme analogue obtenu par échange des indices q et r.

Les autres termes peuvent s'interpréter également comme des interactions dans l'état final. On peut négliger le deuxième terme de T_{11} par suite de son grand dénominateur, et de l'élément de matrice $\langle \gamma\bar{n} \mid (V_q^+ a_r + V_r^+ a_q) \mid \beta\rangle$ relativement petit par rapport aux autres. Les éléments de photoproduction n'interviendront que par les mésons intermédiaires produits dans l'état p. Dans ces conditions on peut estimer, en transposant les raisonnements connus, que la contribution essentielle à la photoproduction d'une paire de mésons π, est fournie par le courant nucléaire vectoriel et les termes (I) et (II).

De plus, nous ne retiendrons ces approximations que dans le cas où les deux mésons sont produits dans l'état p. Le cas où un méson est dans l'état s, ayant déjà été calculé plus exactement (4).

(1) *Voir* un calcul différent par A. D. LÉVINE, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 515.

(2) G. C. WICK, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1955, p. 339; G. F. CHEW et F. E. LOW, *Phys. Rev.*, 101, 1955, p. 1579.

(3) R. OMMES, *Thèse*; *Nuovo Cimento*, 6, 1957, p. 780; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1019.

(4) R. E. CUTKOSKY et F. ZACHARIASEN, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1108.

THERMODYNAMIQUE. — *Couches superficielles et énergie d'adsorption.* Note (*) de MM. Alain Vignes et Pierre Le Goff, présentée par M. Jacques Duclaux.

On propose une nouvelle relation entre l'activité capillaire et l'énergie d'adsorption d'un corps en solution très diluée. On montre que les modèles de molécules « couchées » ou « dressées », des acides gras et des alcools saturés rendent également compte des valeurs de l'énergie d'adsorption.

Dans les séries homologues des acides et des alcools saturés, plus la chaîne carbonée de la molécule est longue, moins il est nécessaire de mettre de corps en solution dans l'eau, pour obtenir le même abaissement de tension superficielle. Plus précisément le logarithme de l' « activité capillaire » $(-\partial\sigma/\partial c)_0$ (définie comme la variation spécifique de la tension superficielle σ quand la concentration c du soluté tend vers zéro), varie linéairement avec le nombre n d'atomes de carbone de la molécule du soluté. Ce résultat expérimental constitue la loi de Duclaux-Traube ([1]), ([2]). L'activité capillaire est liée à l'adsorption relative du soluté, à l'interface solution-air, par la relation de Gibbs ([3]) relative à la tension superficielle. Langmuir ([4]), Ward ([5]) et Aranov ([6]) reliaient l'activité capillaire à l'énergie d'adsorption λ du soluté, à dilution infinie (égale à la différence des énergies potentielles de la mole dans la couche superficielle et dans la solution), en faisant intervenir l'épaisseur de la couche d'adsorption.

Des interprétations souvent contradictoires concernant l'orientation des molécules d'acides gras adsorbées, aux faibles concentrations, furent déduites des valeurs de λ. Pour Langmuir, elles auraient la forme de cylindres couchés à la surface, pour Ward une forme sphéroïdale, pour Aranov elles seraient piquées à la surface par leur groupe fonctionnel avec orientation variable de la chaîne carbonée.

Une relation plus générale et plus rigoureuse s'obtient par un raisonnement dont le détail sera donné ultérieurement, qui consiste à écrire l'égalité des potentiels chimiques dans la phase superficielle et dans la solution, et à utiliser la relation exacte de Gibbs, soit

$$(1)\qquad \frac{1}{RT}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial N_2}\right)_0 = (n_1^c)_0\left[e^{-\frac{\lambda}{RT}} - 1\right],$$

où N_2 est le titre molaire du soluté dans la solution, $(n_1^c)_0$ le nombre de moles de solvant, par unité de surface dans la couche superficielle du solvant pur. Cette relation ne fait pas intervenir l'épaisseur de la couche d'adsorption. On adopte, en première approximation, la valeur de $(n_1^c)_0 = 1{,}49.10^{-9}$ moles/cm², déduite de la densité de l'eau. Utilisant les résultats expérimentaux récents de Guastalla ([7]) (col. 2), nous avons recalculé les valeurs des énergies molaires d'adsorption, à dilution infinie,

des acides et des alcools. Celles-ci sont égales pour l'acide et l'alcool de même longueur de chaîne, car les valeurs correspondantes de l'activité capillaire le sont ([7]). Les valeurs de Langmuir et de Ward sont reproduites (col. 4, 5 et 6).

Montrons, de plus, que la valeur de λ ainsi calculée ne permet pas de préciser l'orientation des molécules adsorbées. A partir de l'expression du potentiel chimique dans la couche superficielle ([8]), on établit aisément l'expression

$$\lambda = (\sigma_2 - \sigma_1)\omega_2 - L + L', \quad (2)$$

où ω_2 est l'encombrement molaire superficiel du soluté, σ_2 et σ_1 les tensions superficielles du soluté et du solvant, L est l'énergie molaire de mélange, à dilution infinie, L' la différence des énergies potentielles d'une mole de soluté, dans les couches superficielles d'une solution parfaite et de la solution réelle correspondante.

Les valeurs de σ sont pratiquement constantes (col. 7 et 9), celles de L pour les acides ([9]) et les alcools ([10]), très voisines et varient linéairement avec n (col. 8 et 10). L' et ω_2 sont les inconnues qui dépendent de l'orientation des molécules adsorbées. Si celles-ci sont assimilées à des cylindres couchés à la surface, ω_2 croît avec n (col. 11) ([5]). Si elles sont assimilées à des cylindres dressés verticalement ω_2, est sensiblement constant (col. 13).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
		λ (cal/mole).				σ_2 (dynes/cm).	L (cal/mole).
			Langmuir.		Ward.	Acides.	
n.	$\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial N_2}\right)_0$ (dynes/cm/mole).	Présent calcul.	Acide.	Alcool.	Acide.		
2.....	1 290	−2 100	−1 700	−1 820	-	27,5	690
3.....	3 350	−2 650	−2 300	−2 450	−2 450	26,7	1 420
4.....	8 800	−3 210	−2 900	-	−3 180	26,7	2 150
5.....	23 000	−3 760	-	-	−3 720	27,3	2 890
6.....	59 000	−4 320	-	-	−4 520	28	3 810
7.....	156 000	−4 880	-	-	−5 400	28	4 700

1.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
			Molécules			
	σ_2 (dynes/cm).	L (cal/mole).	couchées.		dressées.	
	Alcools.		$\omega_2 \times 6.10^{23}$.	L' (cal/mole).	$\omega_2 \times 6.10^{23}$.	L' (cal/mole).
n.						
2...............	22,7	740	26,2	290	28,1	410
3...............	23,7	1 500	32	890	25,2	430
4...............	24,6	2 280	38,8	1 510	24,5	540
5...............	24,6	3 190	45	2 050	23,6	700
6...............	-	4 030	51,5	2 790	23,2	980
7...............	-	4 850	58	3 540	23	1 300

Pour chacune de ces hypothèses extrêmes d'orientation, les valeurs de L' ont été calculées par la relation (2) (col. 12 et 14). On constate que, dans

le premier cas, L′, sauf pour $n = 2$, est supérieur à L/2 et varie linéairement avec n; dans le second, L′ est nettement inférieur à L/2, sauf pour $n = 2$, et augmente plus lentement avec n. Chacun de ces résultats est parfaitement compatible avec l'orientation correspondante, car il est logique de penser que L′, comme L, est proportionnel au nombre de liaisons eau-chaîne paraffinique, et qu'ainsi L′ est supérieur à L/2 dans le premier cas, et nettement inférieur à L/2 dans le second cas.

Il n'est donc pas possible de choisir entre ces deux modèles extrêmes et l'orientation des molécules adsorbées, à dilution infinie, ne peut être déduite de la valeur de l'énergie d'adsorption.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) E. Duclaux, *Ann. Chim. Phys.*, 13, 1878.
(2) Traube, *Lieb. Ann.*, 265, 1897, p. 27.
(3) Defay et Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, 1951.
(4) Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1883.
(5) Ward et Tordai, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 399 et 413.
(6) Aramov et Witten, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 405.
(7) L. P. et J. Guastalla, *Mém. Serv. Chim. État*, 38, 1953, p. 99.
(8) Belton et Evans, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 1.
(9) Hansen, Miller et Christian, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 391.
(10) Butler, Thomson et Mac Lennan, *J. Chem. Soc.* (London, 1933, p. 674.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Semi-conductivité. Expériences d'électrons chauds dans* Sb In. *Application à la réalisation d'un oscillateur.* Note (*) de MM. Julien Bok et Robert Veilex, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons étudié la conductivité de l'antimoniure d'indium dans des champs électriques élevés avec ou sans champ magnétique. Nous avons obtenu une résistance dynamique négative que nous avons utilisée pour la réalisation d'un oscillateur haute fréquence.

1. *Introduction.* — Plusieurs auteurs (1), (2) ont observé une augmentation du nombre des porteurs dans un semi-conducteur lorsqu'on augmente le champ électrique appliqué au spécimen étudié.

Il est, en effet, connu que les porteurs s'échauffent dans un semi-conducteur lorsque le champ électrique croît. On suppose alors que ces porteurs « chauds » ont une énergie suffisante (du moins une partie d'entre eux) pour créer de nouveaux porteurs.

Nous avons étudié ce phénomène dans le semi-conducteur Sb In en mesurant simultanément la conductivité et l'effet Hall, ce qui permet d'atteindre le nombre de porteurs.

2. *Étude expérimentale de* Sb In. — Sb In a comme propriété remarquable une grande mobilité des électrons et une bande interdite E étroite, ce qui permet de créer assez facilement de nouvelles paires électrons-trous.

La mobilité de Hall d'un spécimen contenant les deux types de porteurs est donnée par la formule

$$\mu_H = \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{n\mu_n + p\mu_p}.$$

On a, dans le cas particulier étudié,

$$\mu_n \gg \mu_p, \qquad \frac{\mu_n}{\mu_p} = 85.$$

Donc si l'on part d'un échantillon de type n, c'est-à-dire $n > p$, μ_H varie peu, si n et p augmentent, tandis que si l'on part d'un échantillon de type p et en particulier p très peu supérieur à n, dès qu'on crée des paires électrons-trous la tension de Hall change de signe.

C'est ce que nous avons observé expérimentalement dans l'azote liquide (T = 77° K).

Nous donnons, dans les figures 1 et 2, le coefficient de Hall et le courant en fonction du champ électrique appliqué.

Ces mesures sont faites en impulsions d'une durée de 1 à 10 μs. Le schéma expérimental sera donné par ailleurs.

Nous avons tracé, en outre, les caractéristiques : courant, tension, avec un champ magnétique longitudinal de 1500 gauss. Ces résultats sont donnés sur la figure 2.

On observe une pente négative sur une partie de la courbe en présence de champ magnétique longitudinal. Cette résistance négative dynamique doit permettre d'entretenir des oscillations, c'est ce que nous avons vérifié.

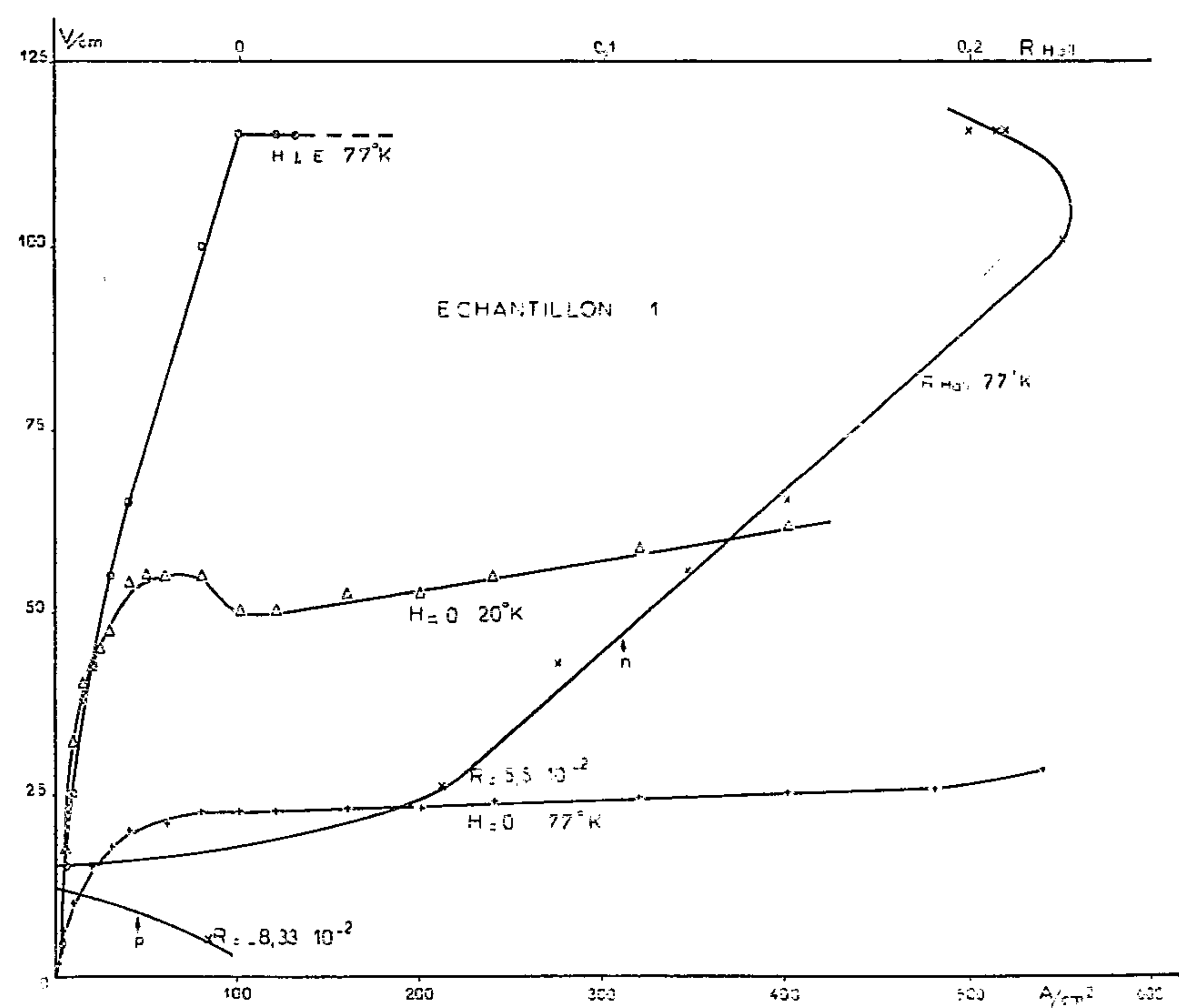


Fig. 1.

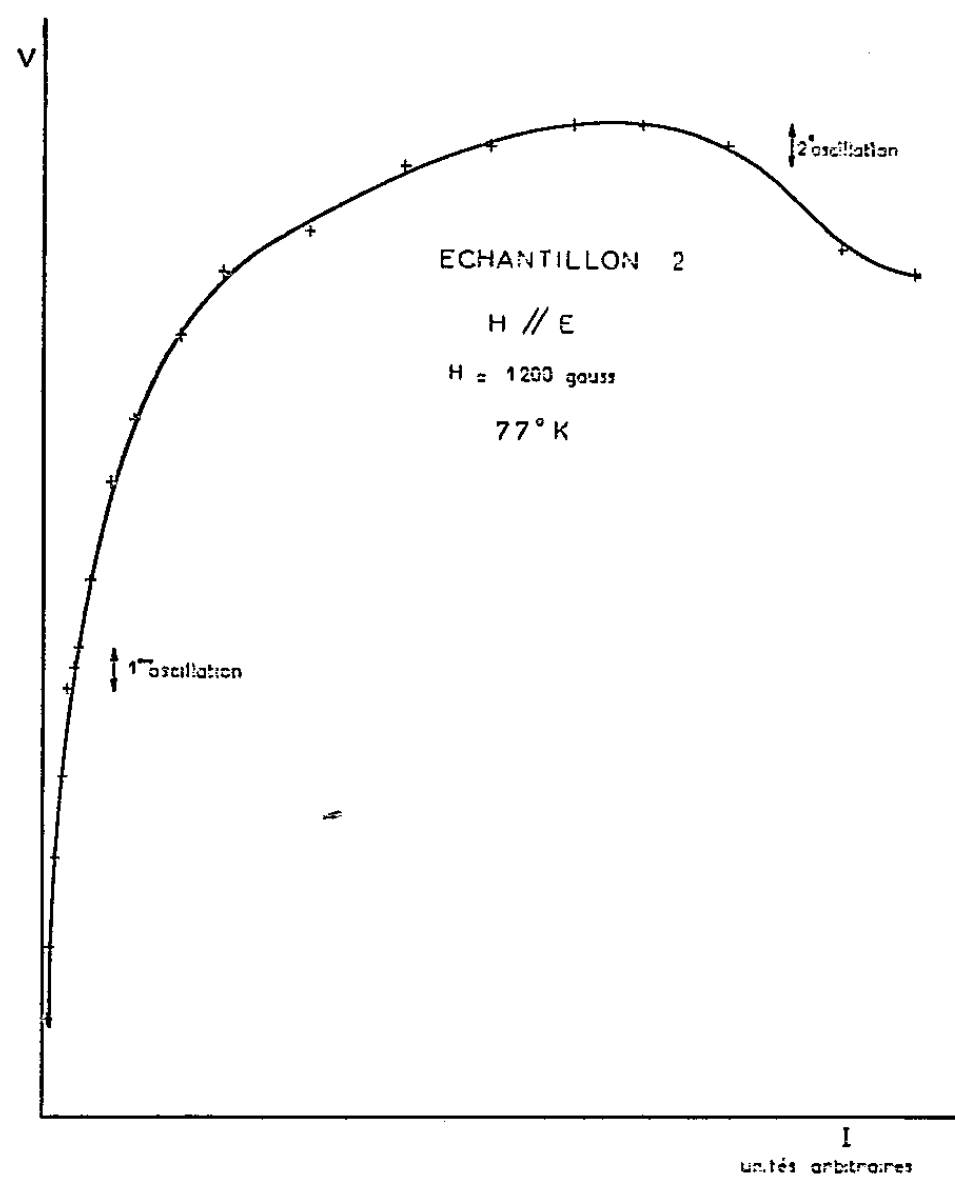


Fig. 2.

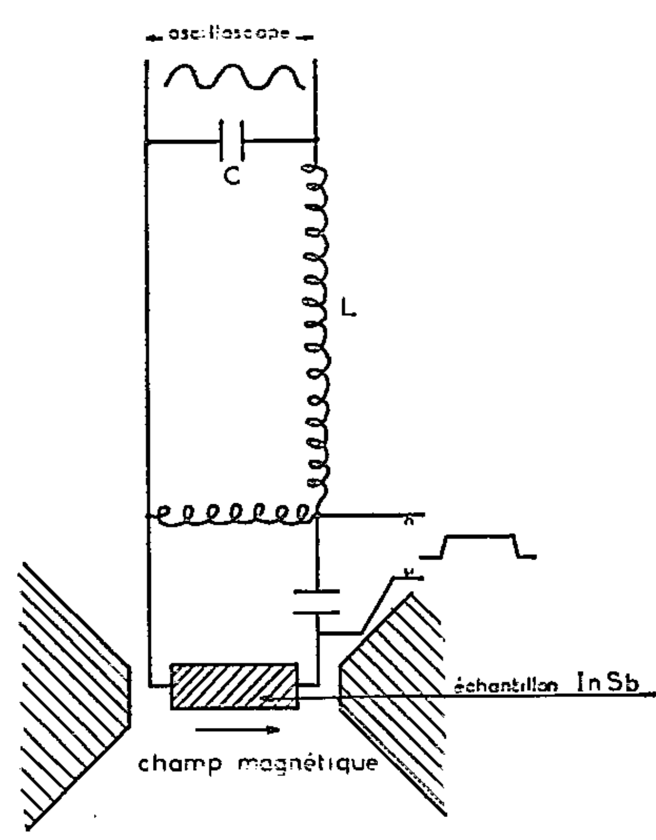


Fig. 3.

3. *Oscillations entretenues.* — Nous avons utilisé le montage donné par la figure 3.

On observe bien que le système oscille à la fréquence imposée par le circuit LC.

Nous avons observé par cette méthode des oscillations entretenues parfaitement sinusoïdales dans une gamme de fréquence de 5 à 30 MHz. Ces oscillations ont pu être photographiées à l'oscillographe.

Nous avons voulu voir si l'on obtenait une limitation en fréquence du système. Nous avons couplé notre système à une ligne pouvant osciller à plus haute fréquence, nous avons obtenu des oscillations entretenues jusqu'à 1200 MHz.

Nous espérons aller plus loin en couplant notre système à une cavité résonnante.

En plus de l'oscillation attribuée à la pente négative, nous avons observé une deuxième oscillation pour des champs électriques beaucoup plus faibles de l'ordre de 40 V/cm. Ceci doit être attribué à un autre mécanisme.

A des champs aussi faibles, il n'est plus indispensable d'opérer en impulsions et l'on obtient un oscillateur fonctionnant en régime permanent.

Ceci nous paraît intéressant tant du point de vue physique que des applications possibles.

Nous publierons ultérieurement une interprétation théorique de ces effets.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) S. H. Kœnig, *Phys. Rev.*, 110, p. 986.

(2) M. C. Steele et M. Clicksmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, p. 242.

MAGNÉTISME. — *Effet d'une faible proportion de cobalt sur la dispersion magnétique des ferrites de nickel-zinc.* Note (*) de M. André Marais, transmise par M. Louis Néel.

Pour les ferrites de nickel-zinc, à partir d'une certaine teneur en nickel, le produit de la perméabilité par la fréquence de résonance est sensiblement proportionnel à l'aimantation à saturation. Une faible quantité de cobalt modifie le facteur de proportionnalité. La résonance des rotations des spins des domaines est insuffisante pour rendre compte de nos résultats.

Nous avons déjà montré [1] qu'un faible pourcentage de cobalt déplaçait, vers des fréquences plus élevées, l'absorption magnétique qui se produit dans des ferrites de nickel-zinc.

Cette absorption a été observée pour la première fois par Snoek [2], et étudiée ensuite plus particulièrement par Smit et Wijn [3] sur une série de ferrites de nickel-zinc. Snoek a expliqué ce phénomène par la résonance des rotations des spins des domaines dans le champ d'anisotropie et il a établi [4] la relation suivante qui lie la perméabilité initiale, due à un processus élémentaire d'aimantation rotationnel, à la fréquence de résonance

$$f_r(\mu_0 - 1) = \left(\frac{\gamma}{3\pi}\right) 4\pi M_s,$$

avec M_s, moment à saturation et γ, rapport gyromagnétique.

Dans le but de mieux comprendre ce mécanisme, nous avons effectué des mesures sur des ferrites de nickel-zinc avec et sans cobalt. Les résultats sont consignés dans le tableau I, et les courbes (*a*) et (*b*) de la figure 1 donnent la variation du produit $f_r(\mu_0 - 1)$ avec la teneur en nickel.

TABLEAU I.

Formule : $(Ni_y Zn_{1-y-x} Co_x) Fe_2 O_4$.

Compositions						
y.	x.	$4\pi M_s$.	μ_0.	f_r (Mc/s).	$f_r(\mu_0-1)$.	α.
0,36	–	3 160	600	3,6	2 160	0,68
0,48	–	4 135	278	12,9	3 580	0,87
0,60	–	4 550	165	24	3 940	0,87
0,80	–	4 150	60	59	3 480	0,84
0,90	–	3 470	35	91	3 100	0,89
0,30	0,009	2 870	625	4,2	2 620	0,91
0,36	0,008	3 460	395	9,8	3 860	1,11
0,48	0,009	4 330	177	30	5 280	1,22
0,60	0,015	4 410	67	85	5 610	1,27
0,80	0,009	4 100	35	152	5 170	1,26

Si l'on excepte les compositions à faible pourcentage en nickel, le produit de la perméabilité initiale par la fréquence de résonance est bien, pour chaque série, sensiblement proportionnel à l'aimantation à saturation,

mais le coefficient de proportionnalité $\alpha = f_r(\mu_0 - 1)/4\pi M_s$ est plus grand pour les ferrites renfermant une faible quantité de cobalt que pour les ferrites sans cobalt. La formule de Snoek ne peut rendre compte de cette propriété et il apparaît même une contradiction. En effet, la fréquence de résonance, selon son hypothèse, est proportionnelle à la constante d'anisotropie K_1 et Van der Burgt a montré [5] qu'une faible quantité de cobalt, de l'ordre de grandeur de celles indiquées, diminue cette constante; la fréquence de résonance devrait donc diminuer, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

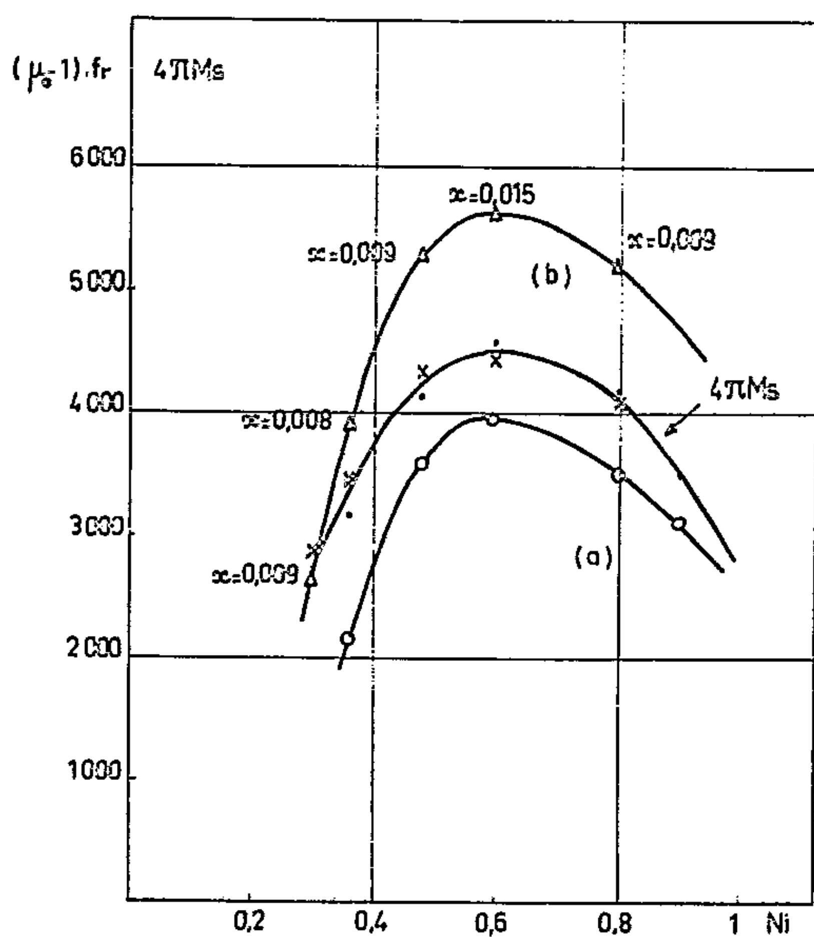


Fig. 1.

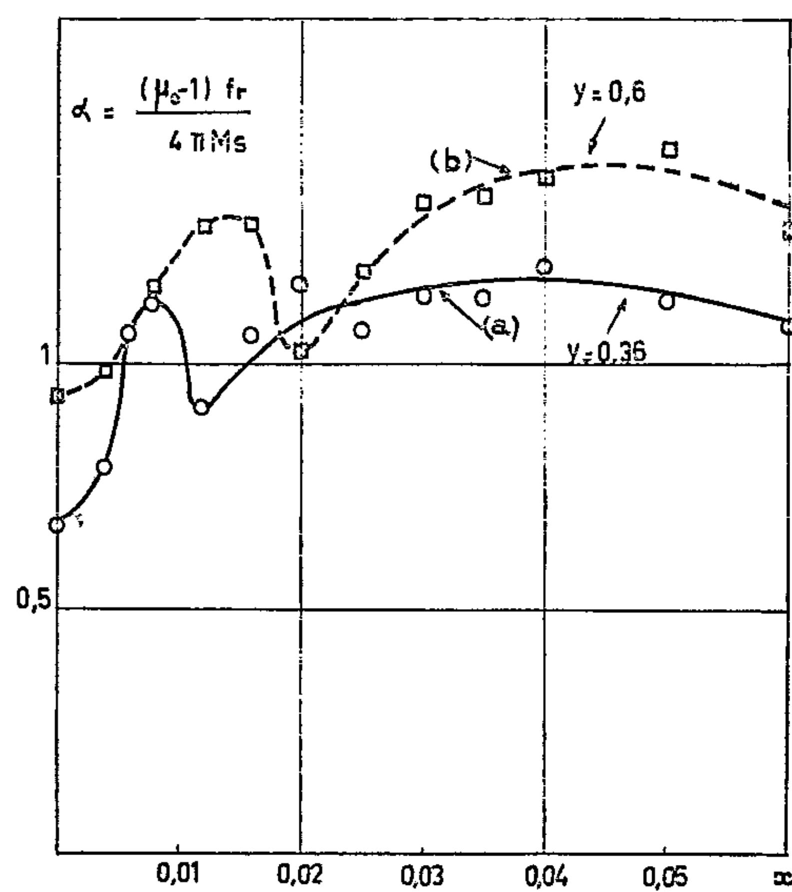


Fig. 2.

Pour pousser plus loin l'analyse de ce phénomène, nous avons mis a profit la possibilité qu'offre l'adjonction de cobalt de modifier K_1. Cette dernière propriété a été vérifiée avec nos échantillons en traçant la courbe perméabilité-température et en notant le déplacement du maximum secondaire de la perméabilité qui situe la température de transition ($K_1 = 0$).

Nous avons ainsi été conduit à étudier l'absorption magnétique en fonction de la teneur en cobalt, l'aimantation à saturation restant sensiblement constante. Le tableau II et les courbes (*a*) et (*b*) de la figure 2 sont relatifs à deux séries de ferrites dont la composition correspond à la formule $(Ni_yZn_{1-y-x}Co_x)\ Fe_2O_4$ avec $y = 0{,}36$ et $0{,}6$, x variant de 0 à 0,06.

Pour chacun des pourcentages de nickel, on constate que α passe par un premier maximum assez aigu qui semble dépendre de y ($x = 0{,}008$ pour $y = 0{,}36$; $x = 0{,}014$ pour $y = 0{,}6$), puis par un deuxième maximum beaucoup plus aplati, au voisinage de $x = 0{,}04$.

Le premier maximum correspond à des teneurs en cobalt que nous avons déjà étudiées et qui confèrent au ferrite le meilleur facteur de mérite

à des fréquences pouvant atteindre 200 Mc/s, dans certains cas, et nous avons lié l'amélioration de ce facteur de mérite à une modification du traînage de diffusion. Il semblerait que ce maximum de α corresponde ainsi à une diminution des pertes par traînage aux fréquences élevées.

TABLEAU II.

Compositions					Compositions				
y.	x.	$4\pi M_s$.	$f_r(\mu_0-1)$.	α.	y.	x.	$4 M_s$.	$f_r(\mu_0-1)$.	α.
0,36	0	3 330	2 230	0,67	0,6	0	4 360	4 050	0,93
-	0,004	3 130	2 470	0,79	-	0,004	4 610	4 530	0,98
-	0,006	3 290	3 490	1,06	-	0,008	4 410	5 080	1,15
-	0,008	3 460	3 890	1,12	-	0,012	4 250	5 460	1,28
-	0,012	3 200	2 900	0,91	-	0,016	4 370	5 600	1,28
-	0,016	3 330	3 520	1,06	-	0,020	4 390	4 500	1,02
-	0,020	3 370	3 930	1,16	-	0,025	4 360	5 200	1,19
-	0,025	3 350	3 600	1,07	-	0,030	4 320	5 780	1,33
-	0,030	3 420	3 900	1,14	-	0,035	4 390	5 900	1,34
-	0,035	3 400	3 900	1,14	-	0,040	4 440	6 160	1,38
-	0,040	3 440	4 150	1,20	-	0,050	4 580	6 630	1,44
-	0,050	3 830	4 340	1,13	-	0,060	4 630	5 890	1,27
-	0,060	3 860	4 190	1,08					

Le deuxième maximum, beaucoup moins prononcé, se produit au voisinage de $K_1 = 0$, d'où une dépendance très probable de α et de K_1. Nous pensons qu'une résonance des spins des parois permettrait de mieux comprendre nos résultats, mais ce mécanisme doit être encore précisé par nos travaux en cours.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) CH. GUILLAUD, G. VILLERS, A. MARAIS et M. PAULUS, *Propriétés générales des ferrites de nickel-zinc* (Communication au Congrès International de Bruxelles, juin 1958.)

(2) *Nature*, 160, 1949, p. 90.

(3) *Adv. Electronics Electron Phys.*, 6, 1954, p. 69.

(4) *Physica*, 14, 1948, p. 207.

(5) *Philips Res. Rep.*, 12, avril 1957, p. 1, 97.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

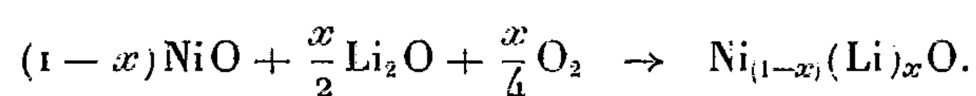
MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques du système* $Ni_{(1-x)}Li_xO$ *entre* 80 *et* 300° K. Note (*) de MM. Nicolas Perakis, Jules Wucher et Giuseppe Parravano, transmise par M. Gabriel Foëx.

1. Nous avons déjà étudié le comportement thermomagnétique de ce système [1] pour les concentrations $0 \leqq x \leqq 0{,}02$. Un faible magnétisme avait été observé dans les trois solutions étudiées, l'échantillon de NiO utilisé étant libre de toute sensibilité au champ (2 100-7 700 Oe, 84-1520° K); un point de Curie de 258° K avait été mesuré dans la plus concentrée des trois ($x = 0{,}018$), sur un échantillon vierge de tout traitement thermomagnétique (*fig.* 2).

Récemment, un ferrimagnétisme de point de Curie du même ordre a été sommairement identifié dans ce système par Goodenough et ses collaborateurs [2]. Toutefois, mesuré à 4,2° K dans un champ de 10 000 Oe, ce magnétisme ne se manifeste dans leurs préparations que dans l'intervalle de concentration $0{,}3 < x < 0{,}5$: nulle pour $x = 0{,}3$, l'aimantation atteint 1447 gauss $cm^3.g^{-1}$ par molécule de $Ni_{0,59}Li_{0,41}O$, de point de Curie 241° K.

Dans cette Note nous exposerons brièvement les résultats d'une étude cryomagnétique détaillée des solutions $x = 0{,}2$ et $x = 0{,}3$, dont le ferrimagnétisme est déjà très considérable.

2. Voici, d'après Verwey [3], la réaction de formation de ces solutions :



$$(1-x)NiO + \frac{x}{2}Li_2O + \frac{x}{4}O_2 \rightarrow Ni_{(1-x)}(Li)_xO.$$

Nous les avons préparées à partir des carbonates correspondants, de pureté contrôlée, par chauffage prolongé à l'air à 1100° C, et retour lent à la température ambiante. Dans la notation ionique le produit de cette réaction pourrait s'écrire $(Ni^{2+})_{(1-x)}(Li^+ \boxminus)_x O^{2-}$, la vacance d'électron $\boxminus$ compensant le déficit de charge résultant de la substitution d'un ion Li^+ à un ion Ni^{2+}, de rayons pratiquement identiques; ou bien, en associant la vacance d'électron à l'ion nickel, $(Ni^{2+})_{(1-2x)}(Li^+Ni^{3+})_x O^{2-}$. Plus évocatrice des propriétés magnétiques du système apparaît l'expression chimiquement équivalente $NiO_{(1-2x)}(Ni_2O_3Li_2O)_{x/2}$.

Les susceptibilités étaient mesurées par la méthode de Faraday ($1150 \leqq H \leqq 6\,800$ Oe), les températures à l'aide de couples étalonnés magnétiquement. Les échantillons étaient *vierges* de tout traitement thermomagnétique, dans un état magnétique stable à la température ambiante.

3. Les courbes $(\chi, T)_H$ du graphique résument les résultats de nos mesures, χ, T et H étant respectivement la susceptibilité spécifique en $cm^3.g^{-1}$, la température en degrés Kelvin et le champ magnétique de

mesure en oersteds. Elles ont été tracées par températures croissantes à partir de 80° K, l'échantillon étant refroidi dans un champ de 0,6 Oe. De même, les ensembles de courbes tels que ceux de la figure 2 étaient

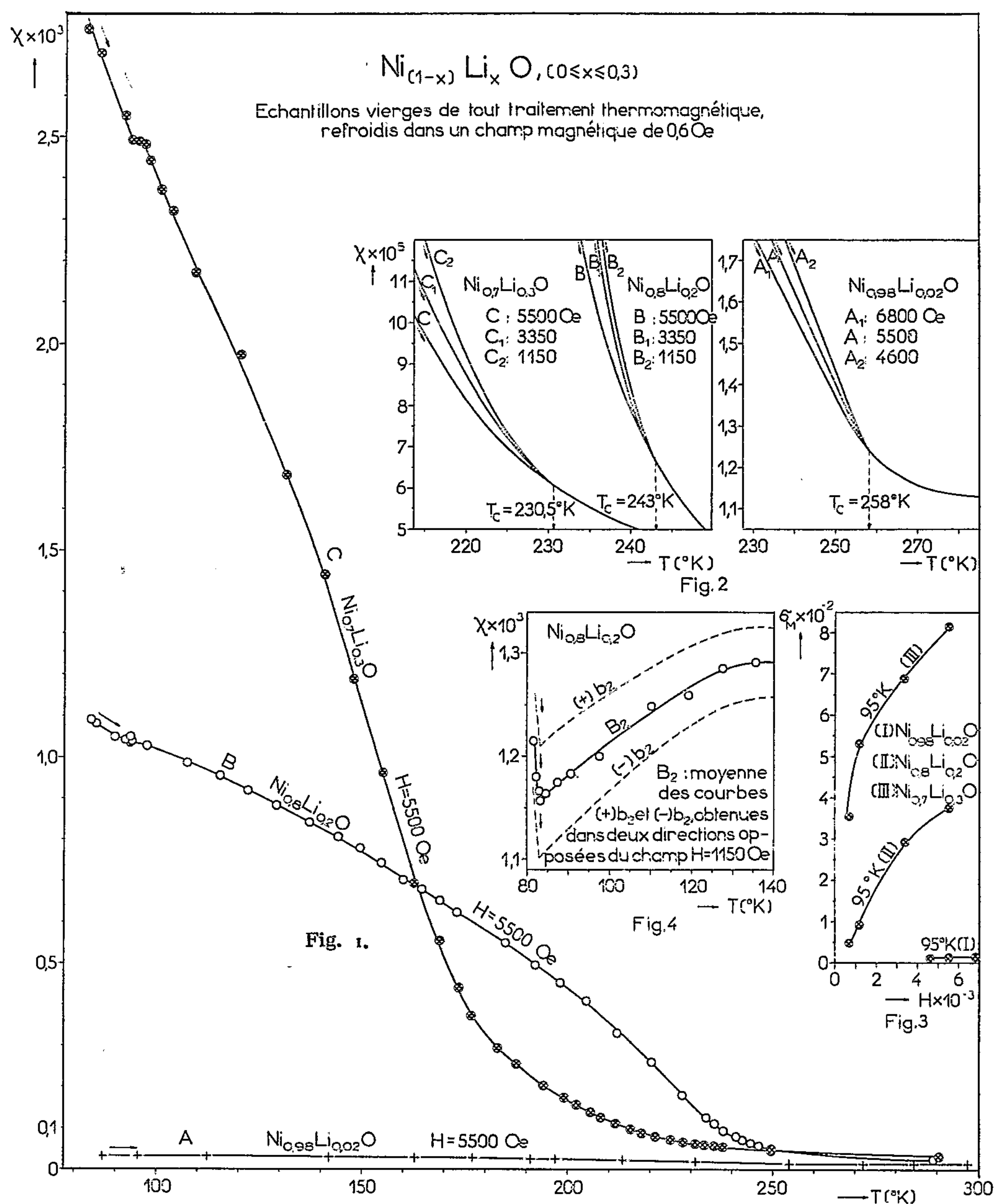


Fig. 1.

obtenus par champs de mesure croissants (ou décroissants), le même échantillon étant refroidi dans les mêmes conditions, après chaque retour à la température ambiante. C'est que le comportement cryomagnétique du système est particulièrement sensible à l'intensité du champ de trempe, dont l'action est d'autant plus apparente que l'intensité du champ de mesure est plus faible. Le champ de 0,6 Oe se manifeste nettement sur les

courbes $(\chi, T)_{1150\,Oe}$ (*fig.* 4), et il suffit d'une trentaine d'oersteds pour que la rémanence observée soit doublée et qu'elle apparaisse sur les courbes $(\chi, T)_{3350\,Oe}$. On y reviendra.

4. Il résulte de l'ensemble du graphique que le comportement cryomagnétique du système $Ni_{(1-x)}(Li)_xO$ est qualitativement le même, jusqu'à 80° K du moins, pour les trois solutions étudiées, qui présentent une phase magnétique, nettement caractérisée dans chacune d'elles (*fig.* 2), de densité croissant avec x

$$\theta_1 = 258^\circ K, \qquad \theta_2 = 243^\circ K, \qquad \theta_3 = 231^\circ K$$

et

$$(\sigma_M)_1 = 12{,}8 \qquad (\sigma_M)_2 = 375, \qquad (\sigma_3)_M = 814$$

représentent respectivement le point de Curie de cette phase et l'aimantation moléculaire (H = 5 500 Oe) du système à 95° K pour $x_1 = 0{,}02$, $x_2 = 0{,}2$ et $x_3 = 0{,}3$. Ces aimantations, les deux dernières du moins, sont assez éloignées de la saturation (*fig.* 3). D'ailleurs, dans le voisinage de 95° K les courbes B et C (*fig.* 1) présentent une inflexion, nettement caractérisée dans les champs faibles, H = 1150 Oe (*fig.* 4), par une exaltation de la susceptibilité et des rémanences considérables.

Pour ce qui est des points de Curie ([4]), on retiendra ici qu'ils sont comparables entre eux et à ceux observés dans les solutions très concentrées par Goodenough et ses collaborateurs ([2]), qui en ont mesuré aussi l'aimantation à une température et pour une valeur du champ. En tenant compte de ce résultat, on peut conclure que, autour de 245° K, le système $Ni_{(1-x)}(Li)_xO$ présente dans tout l'intervalle $0 < x < 0{,}5$ un ferrimagnétisme dont la densité croît avec la concentration des ions Li^+ suivant une certaine loi.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) N. Perakis, A. Serres, G. Parravano et J. Wucher, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1275.

(2) J. B. Goodenough, D. G. Wickham et W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 107.

(3) E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn et G. W. Van Oosterhaut, *Chem. Weekblad*, 44, 1948, p. 705; *Philips Res. Rep.*, 5, 1950, p. 173.

(4) Ils varient avec les traitements thermomagnétiques et thermiques, en particulier avec la vitesse de refroidissement depuis la température à laquelle l'échantillon a été préparé ou porté ultérieurement. Un abaissement considérable du point de Curie de la solution $x_1 = 0{,}02$ a été obtenu après traitement thermomagnétique jusqu'à 800° C et trempe depuis cette température; toutefois, rejeté au-dessous de 80°K, il était remonté au-dessus de cette température par recuit prolongé à la température ambiante. On comprend qu'il soit difficile d'attribuer un sens à la faible variation de θ avec x observée ici.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la superdirectivité d'une antenne à rayonnement transversal.* Note (*) de MM. Jean-Claude Simon, Georges Broussaud et Erich Spitz, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie classique des antennes directives montre que la largeur (mesurée à 3 dB) du lobe principal du diagramme de rayonnement est bornée inférieurement par une fonction des dimensions géométriques de l'antenne. Dans le cas d'un système à rayonnement transversal, cet angle est au moins égal à

$$\theta = 0,89\frac{\lambda}{a}, \qquad (1)$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation considérée, et a l'envergure de l'antenne.

Bien que dépourvue de bases mathématiques rigoureuses, cette limitation semble avoir été à peu près universellement admise jusqu'en 1945, date à laquelle Bouwkamp et de Bruins [1] ont montré la possibilité théorique d'antennes à pouvoir séparateur supérieur (antennes superdirectives). Le calcul de ces auteurs traite le cas d'un fil rectiligne rayonnant. Il aboutit à la conclusion que, quelle que soit la longueur du fil, il n'est pas de diagramme aussi fin soit-il, qu'on ne puisse atteindre par une répartition convenable du courant.

Cette méthode ne saurait être étendue sans de grandes précautions, au cas pratique d'une distribution de surface. Dans ce cas, en effet, le problème est généralement défini à partir d'une répartition de champs, et non plus de courants. Il en résulte que le diagramme de rayonnement ne peut être calculé (au moyen des formules de Kirchhoff ou de Kottler, par exemple) que si le champ est connu en tout point d'une surface fermée.

Cette surface sera le plus souvent un plan, celui de la pupille de sortie, qu'on peut considérer comme refermé par la demi-sphère de l'infini. Or en pratique le champ n'est connu que dans la région dite « des sources » et le calcul n'a de sens que si le champ décroît suffisamment vite en dehors de cette région pour pouvoir être effectivement négligé. Ceci est toujours le cas lorsque la fonction éclairement est appliquée, avec une phase et une amplitude lentement variable, sur une surface grande devant la longueur d'onde. Il n'en est plus de même lorsque l'amplitude et surtout la phase présentent des variations rapides sur des distances petites devant la longueur d'onde. Le diagramme de rayonnement devra alors être calculé par une intégration étendue à une surface beaucoup plus grande que celle de l'antenne proprement dite, d'où une directivité possible supérieure à celle donnée par la formule (1). Vue sous cet angle l'antenne superdirective apparaît comme une antenne dont la surface de la pupille de

sortie effective est supérieure à la surface matérielle du dispositif rayonnant ([2]).

Une autre approche du même problème apparaît lorsqu'on étudie le rayonnement de n sources indépendantes disposées aléatoirement dans un volume V. On montre alors ([3]) que le maximum du gain qu'on peut espérer atteindre est seulement fonction du nombre de ces sources. La comparaison de ce résultat avec les formules classiques conduit à admettre que si l'on ne prend aucune précaution spéciale, la distance entre deux sources indépendantes doit être au moins égale à $\lambda/\sqrt{2\pi}$.

Le calcul du diagramme de rayonnement d'une ligne de n sources également espacées sur un axe a permis de préciser ces notions.

Le module du champ à l'infini apparaît alors sous la forme d'un polynome trigonométrique de rang n et l'application du théorème de Bernstein ([4]) montre que des propriétés de superdirectivité peuvent effectivement apparaître à condition que l'écartement entre les sources soit inférieur à $\lambda/2$.

Toutes ces méthodes, malgré leurs caractères différents, leurs applications pratiques difficiles ou leur rigueur quelquefois discutable, semblent bien conduire au même résultat qui est le suivant : l'antenne superdirective ne peut être obtenue qu'en groupant dans un volume petit devant la longueur d'onde, plusieurs sources indépendantes, c'est-à-dire dont les amplitudes et phases pourront être réglées arbitrairement.

Pour résoudre ce problème nous avons disposé côte à côte des ouvertures de guides d'onde aplatis (le petit côté étant réduit à $\lambda/10$) alimentés à partir du même oscillateur, par *l'intermédiaire d'isolateurs à ferrites.* Dans chacune des branches de ce montage, on a disposé en outre un atténuateur et un déphaseur réglables. On a constaté qu'on pouvait effectivement régler à volonté la phase et l'amplitude de chacune des sources, ce qui est impossible si l'on supprime les isolateurs à moins de les remplacer par des atténuateurs suffisamment efficaces (20 dB environ) pour éviter l'établissement d'ondes stationnaires dans les boucles constituées par deux branches voisines. Les isolateurs sont toutefois préférables car ils absorbent seulement l'énergie de retour (couplage) et n'introduisent aucune perte sur l'énergie qui peut être rayonnée.

Disposant de cinq sources concentrées sur une longueur égale aux 3/4 *de la longueur d'onde* ($\lambda = 3$ cm) *on a pu obtenir un rayonnement directif dont l'ouverture à* 3 dB *du lobe principal est seulement de* 24°.

La limite inférieure classique est de 69°. Pourtant les lobes secondaires sont à 30 dB environ au-dessous du lobe principal.

Lorsque l'élément rayonnant est de petite dimension par rapport à la longueur d'onde, la surface occupée par les ondes évanescentes est toujours appréciable par rapport à la surface rayonnante proprement dite. Cet argument ne suffit pas à expliquer les performances réellement mesurées, car un cornet de même encombrement présente un lobe de 70°.

Le réglage de cette antenne a été fait par tâtonnements, les méthodes de calcul qu'on pourrait tirer des théories précédentes ne s'appliquant pas, ici, avec suffisamment de rigueur. D'ailleurs ces méthodes ne semblent pas devoir expliquer avec seulement cinq sources indépendantes, une superdirectivité aussi forte que celle qui a été obtenue.

La mesure de la distribution des champs devant l'élément rayonnant est très délicate. Elle semble montrer toutefois que le réglage optimum est obtenu pour des amplitudes égales et des déphasages en « marches d'escalier » symétriques par rapport à la source centrale, le déphasage total étant d'environ 50°.

On ne possède pas encore de renseignements précis sur le gain propre de cette antenne. car il faut compter avec les pertes d'énergie dans les atténuateurs réglables. Il est évident que le supergain, si supergain il y a, ne doit pas être aussi important que la superdirectivité par suite de l'énergie absorbée dans les isolateurs dans le sens « retour ». Il semble pourtant que le gain réel soit supérieur au gain du cornet de surface équivalente.

Remarquons enfin que la bande passante de cette antenne est certainement limitée par le fait que la distribution convenable des champs utiles en dehors de l'ouverture des guides d'onde, doit être rapidement variable avec la fréquence. Toutefois la stabilité de l'oscillateur n'est pas critique (quelques pour-cent) et l'on est très en dessous des surtensions énormes (jusqu'à 10^7) que certains auteurs ([5]), ([6]) avaient déduit des calculs de Bouwkamp et de Bruins.

(*) Séance du 13 avril 1959.

([1]) BOUWKAMP et DE BRUINS, *Philips Res. Rep.*, 1, 1946, p. 135-158.

([2]) G. BROUSSAUD, *Congrès des circuits et antennes hyperfréquences*, Paris, 1957, Communication n° 74.

([3]) J.-C. SIMON, *Ann. Radioélectr.*, n° 39, janvier 1955.

([4]) J.-C. SIMON, *I. R. E. Transactions on antenna and propagation*, vol. AP, n° 3, juillet 1956. Le problème de la superdirectivité est abordé dans la discussion qui a suivi cette Communication.

([5]) L. J. CHU, *J. A. P.*, décembre 1948, p. 1163.

([6]) P. AIGRAIN, *Onde électrique*, février 1952.

MICROSCOPIE PHOTONIQUE. — *Microscope automatique télécommandé.* Note (*) de M. MARCEL LOCQUIN, présentée par M. Gaston Dupouy.

Microscope photonique à mouvements hydrauliques, toutes fonctions pouvant être automatisées et télécommandées. Systèmes de mesure pour les mesures géométriques, photométriques, le comptage, incorporés à l'appareil.

Sur un socle massif trapézoïdal de 65 cm hors tout, les platines interchangeables viennent se placer en appui périphérique intégral. Le système optique est en entier contenu dans un portique symétrique supporté par deux colonnes creuses, qui contiennent des pistons mus par un système hydraulique de commande de la mise au point. Ces deux colonnes, véritables vérins hydrauliques de mise au point, ont été dessinées pour pouvoir supporter 1 t, le microscope en fabrication étant essayé sous le quart de cette charge. Pour la mise au point, la commande du déplacement vertical du portique est assurée par un maître-cylindre à l'une des extrémités duquel se trouve un piston, mû par un moteur à vitesse variable commandé par pédale à inversion de marche donnant une vitesse progressivement croissante en fonction de l'appui. A l'autre extrémité, un piston de beaucoup plus petit diamètre est mû par un autre moteur et permet les mesures de grande précision dans un domaine inférieur à 10 μ.

Un microscope de recherches moderne doit libérer l'observateur de toutes les sujétions habituelles concernant les réglages. C'est ainsi que la mise en station du microscope et l'approche de la mise au point se font à l'aide d'un dispositif de préfocalisation qui permet à l'opérateur de replacer l'objectif par rapport à l'objet dans une position déterminée au départ. Trois lampes incorporées refroidies par blindage radiateur d'infrarouge permettent les trois types classiques de fonctionnement d'un microscope : éclairage par transparence, éclairage incident à travers l'objectif, éclairage périphérique. Le condensateur pour l'éclairage incident a ceci de particulier qu'il est constitué par un système catadioptrique bifocal comprenant une lentille unique plan convexe semi-réfléchissante sur ses deux faces et ayant ainsi deux foyers : un foyer lentille pour les objectifs faibles et un foyer miroir pour les objectifs puissants. Ces deux foyers coexistant toujours, il en résulte un éclairage double : l'un fortement diaphragmé qui donne les contrastes, l'autre largement ouvert qui donne le pouvoir résolvant. Ce concentrateur bifocal placé sur un revolver à trois positions est immédiatement interchangeable avec un condensateur à fond noir et un condensateur à contraste de phase catoptrique et qui présente comme particularité essentielle d'avoir une largeur de la fente d'éclairage annulaire variable. Un changeur de grossissements à trois positions permet à l'opérateur, sans quitter l'œil à l'oculaire, le choix avec le même objectif de trois agrandissements situés dans un rapport de 0,71 à 1 et 1,25. Une multipupille efface les défauts entoptiques de l'œil.

Un diviseur de faisceau à trois positions commandées manuellement permet le passage de l'image soit vers l'observation et la projection simultanées avec rapports variables des deux faisceaux, soit vers la photographie, soit vers tout autre système de prise de vues ou d'enregistrement de l'image.

C'est sur cette sortie que se branche aussi un posemètre simple ou un chronophotomètre qui peut télécommander l'obturateur de la chambre microphotographique.

Au niveau de l'image de l'objet, la mise au point du statif peut être asservie grâce à un anamorphoseur double longitudinal basé sur le principe suivant : deux images identiques sortant d'un dispositif binoculaire sont déformées par deux systèmes optiques ayant une forte aberration sphérique, l'une positive, l'autre négative. Deux cellules photoélectriques recueillent chacune le centre de cette image. Le courant émis par ces cellules est envoyé dans un pont et ce pont est équilibré pour le plan de mise au point choisi. Tout déséquilibre de la mise au point déséquilibre le pont dans un sens différent, négatif ou positif suivant le sens du déplacement. A partir du signal ainsi obtenu on compense la dérive de la mise au point par un système magnétique asservi supportant l'objectif. Ce même système magnétique déconnecté de l'asservissement de la mise au point permet, alimenté en courant alternatif et synchronisé avec un éclairage alternatif, une amplification de la profondeur de champ avec les objectifs puissants. On fait en quelque sorte une stroboscopie séquentielle de l'objet à différents niveaux de mise au point.

Pour compléter les applications de ce microscope qui peut être utilisé aussi bien en Biologie qu'en Métallurgie, en Physique qu'en Chimie, nous avons pensé que toutes les opérations essentielles devaient pouvoir être télécommandées. L'image est véhiculée dans ce cas sur une sortie image de l'appareil par un système de télévision en noir ou en couleurs.

Sur le statif, pour les mesures qui, de plus en plus, doivent porter sur tous les paramètres géométrique et photométriques de l'image, un certain nombre de dispositifs électroniques sont prévus. Tout d'abord il est fait un large emploi des cellules photomultiplicatrices pour la mesure du temps de pose, pour l'asservissement de l'éclairage et enfin pour la photométrie de l'image, photométrie ponctuelle ou photométrie à balayage à l'aide du tomophotomètre. Dans cet appareil, le signal optiquement modulé émis par une cellule recevant une portion ponctuelle de l'image est envoyé après amplification dans les plaques déflectrices verticales d'un oscilloscope. Le balayage horizontal de cet oscilloscope étant synchronisé avec le déplacement même de l'objet. L'appareil trace ainsi directement la courbe des densités optiques d'une droite explorant l'objet. C'est également grâce à l'emploi des cellules photomultiplicatrices qu'un numérateur de particules permet le décompte des objets placés dans une chambre calibrée et leur classification statistique, aussi bien d'après les paramètres photo-

métriques que géométriques, grâce à l'utilisation d'un dédoublement optique transformant, de façon simple, la discrimination géométrique en une discrimination photométrique, électroniquement beaucoup plus simple à réaliser. Le balayage de la chambre-objet est, dans ce cas, réalisé soit à l'aide d'une platine à déplacement rectiligne, soit à l'aide d'un balayage plus complexe réalisé à l'aide d'une platine commandée mécaniquement. A ces platines particulières viennent s'ajouter, d'une part, une platine simple pour l'exploration manuelle, d'autre part, une platine de mesure réalisée sur des principes d'usinage optique, donc avec un bruit de fond mécanique inférieur au pouvoir séparateur de l'objectif le plus fort que l'on peut monter sur le statif, platine commandée à distance à l'aide de deux moteurs dont on peut faire varier à volonté les rapports des vitesses de marche afin de réaliser un déplacement de l'objet aussi bien en coordonnées rectangulaires que polaires. L'ensemble de la mécanique est thermostatisé à l'aide d'un dispositif à air pulsé et cette thermostatisation peut être étendue à l'objet, la platine supportant l'objet étant, dans ce cas, isolée de l'air ambiant par un double capot transparent.

Sur la sortie projection, on peut recevoir l'image, observée d'autre part à l'aide du dispositif binoculaire, sur une caméra de cinéma ou de télévision en noir ou en couleurs. Un intermédiaire, amplificateur de luminance, permet éventuellement de travailler en lumière bleue ou ultraviolette à des niveaux d'éclairage très faibles particulièrement utiles dans le cas d'examen de longue durée d'objets en culture particulièrement sensibles aux radiations de courtes longueurs d'onde (1).

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) La description détaillée de cet ensemble paraîtra dans : *Les Instruments Physiques Modernes*, série *Microscopie instrumentale*, n° 1, 1959.

SPECTROSCOPIE. — *La fréquence de la vibration* CN *dans les cyanures complexes*. Note de MM. JEAN-PAUL MATHIEU et HENRI POULET, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous donnerons dans ce qui suit les premiers résultats d'une étude comparative des spectres de vibration des cyanures complexes. Les données obtenues ne sont pas toutes nouvelles [1], mais elles sont le résultat de mesures faites dans des conditions comparables. Nous nous bornerons ici à l'étude du domaine de nombres d'ondes allant de 2 000 à 2 200 cm^{-1}, pour des composés en solution dans l'eau. Les mesures d'absorption infrarouge sont possibles dans cette région spectrale, où le solvant n'est pas absorbant. On y trouve les bandes d'absorption ou les raies de diffusion dérivées de la fréquence de valence CN.

Le tableau suivant donne les nombres d'ondes des bandes infrarouges (I), des raies de Raman (R). P désigne une raie polarisée, D une raie dépolarisée. Toutes les raies et bandes sont intenses dans cette région. On a classé les complexes tétracoordinés d'après la symétrie tétraédrique T_d ou carrée D_{4h} prévue par la théorie des valences dirigées; les complexes hexacoordinés ont la symétrie octaédrique O_h.

T_d.	I.	R(D).	R(P).
Cu^{+}	2 083	2 084	2 102
Zn^{++}	2 151	-	2 152
Cd^{++}	2 146	-	2 146
Hg^{++}	2 145	-	2 148
D_{4h}.			
Au^{+++}	2 184	2 197	2 207
Ni^{++}	2 127	2 138	2 144
Pd^{++}	2 139	2 147	2 159
Pt^{++}	2 137	2 149	2 168

O_h.	I.	R(D).	R(P).
Cr^{+++}	2 127	-	2 130
Fe^{+++}	2 119	-	2 131
Fe^{++}	2 041	2 063	2 096
Ru^{++}	2 048	2 067	2 100
Os^{++}	2 036	2 052	2 113
Co^{+++}	2 130	2 139	2 153
Rh^{+++}	2 136	2 147	2 166
Ir^{+++}	2 132	2 148	2 173

A. La multiplicité des vibrations fondamentales CN est due au couplage des quatre ou des six oscillateurs CN de l'ion complexe. Les résultats obtenus conduisent aux remarques suivantes :

1° Lorsque la théorie des valences de coordination prévoit une structure tétraédrique régulière de l'ion $M(CN)_4$, ce qui est le cas pour Cu^{+}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, l'expérience montre pour Cu la concordance prévue entre la fréquence d'absorption de type F_2 et celle des fréquences de diffusion de même type, qui est dépolarisée; l'autre est de type A_1, comme le montre sa polarisation complète. Dans le cas des composés de Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, on ne trouve qu'une fréquence de diffusion, qui coïncide sensiblement avec la fréquence d'absorption : c'est que la séparation des fréquences A_1 et F_2 est inappréciable, comme le montre la valeur du facteur de dépolarisation de la raie, compris entre 0,2 et 0,3.

2° Lorsque la théorie indique pour l'ion M $(CN)_4$ une structure carrée, comme pour Au^{+++}, Ni^{++}, Pd^{++}, Pt^{++}, on trouve qu'il n'y a jamais concordance entre la fréquence d'absorption de type E_u et les fréquences de diffusion, qui sont l'une de type A_{1g} (raie P), l'autre de type B_{1g} (raie D).

3° Lorsque la théorie prévoit une structure octaédrique régulière pour l'ion M $(CN)_6$, ce qui arrive pour Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Ru^{++}, Os^{++}, Co^{+++}, Rh^{+++}, Ir^{+++}, on observe toujours une différence entre la fréquence de la vibration F_{1u} active en absorption et les fréquences des raies de diffusion A_{1g} (raie P) et E_g (raie D). On doit admettre que la séparation de ces dernières fréquences est insensible pour les composés de Cr^{+++} et de Fe^{+++}.

4° La fréquence moyenne (ou l'ensemble des fréquences) CN croît : *a.* dans une série de métaux isoélectroniques, avec l'état d'oxydation formel du métal, pour une configuration donnée du complexe. Exemples : Cu^{+}, Zn^{++}; Pt^{++}, Au^{+++}; Mn^{++}, Fe^{+++}; Fe^{++}, Co^{+++}; Ru^{++}, Rh^{+++}; Os^{++}, Ir^{+++}; *b.* pour un même métal et une configuration donnée, avec l'état d'oxydation formel du métal. Exemples : Mn^{+}, Mn^{++}, Mn^{+++} (2); Fe^{++}, Fe^{+++}; Cr^{++}, Cr^{+++} (3).

5° La séparation des fréquences due au couplage diminue lorsque croît l'état d'oxydation formel du métal, pour une configuration donnée du complexe.

B. Les observations faites en 4° et 5° permettent de dégager quelques conclusions sur la structure électronique des complexes étudiés. Trois structures en résonance peuvent intervenir pour la liaison du métal au groupe CN (4) :



$$\text{I}: \ M^{+}(CN)^{-}, \qquad \text{II}: \ M^{-}\!-\!C\equiv N, \qquad \text{III}: \ M\!=\!C\!=\!N^{-}.$$

Il s'agit d'apprécier leurs poids relatifs. Les structures I et III contribuent à éviter l'accumulation de charges négatives sur le métal central, dues à la formation de liaisons σ de coordination (formule II). D'après 4°, on peut dire que, si la formation de liaison π intervient, elle sera moins importante, pour une configuration donnée, dans les complexes où le métal est dans son état d'oxydation formel le plus élevé; par suite, la liaison CN étant plus proche d'une liaison triple, la fréquence de l'oscillation CN sera plus élevée.

L'examen des effets de couplage entre groupes CN apporte des précisions complémentaires. La plus grande partie de la séparation des fréquences CN peut être attribuée aux actions mutuelles des groupes CN. Bien que ces actions puissent se produire par des mécanismes divers, nous pensons que l'un des plus importants est le suivant. L'extension d'une liaison $C\equiv N$ tend à accroître son caractère de double liaison et, par suite, aussi le caractère de double liaison de la liaison MC qui est alignée avec elle; par conséquent, elle diminue ce même caractère dans les liaisons MC adjacentes, ce qui entraîne enfin un accroissement du caractère de triple

liaison des groupes CN adjacents. Or, on constate bien que, pour les ions complexes octaédriques, la séparation des fréquences CN est supérieure lorsque M est divalent que lorsqu'il est trivalent.

Si ce point de vue est correct, on peut conclure que dans les ions tétraédriques de Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, la formation de doubles liaisons M=C est négligeable, car les différences de fréquence dues au couplage sont indécelables. La structure I aurait un poids nettement supérieur à celui de la structure III.

Une difficulté demeure : on n'a pas observé de différence de fréquence due au couplage pour les composés de Fe^{+++} et de Cr^{+++}. Il est vrai que la coloration des solutions a obligé à exciter l'effet Raman par la raie verte du mercure et qu'une séparation inférieure à 10 cm^{-1} aurait pu passer inaperçue. Pour le complexe de Cr^{+++}, d'ailleurs, l'absence de couplage pourrait s'expliquer par le fait que le métal ne possède que trois électrons pour former des liaisons π, qui devraient donc être monoélectroniques.

(1) Pour une bibliographie étendue, *voir*, par exemple : J. P. Mathieu, *J. inorg. and nuclear Chemistry*, 8, 1958, p. 33.

(2) V. Caglioti, G. Sartori et M. Scrocco, *J. inorg. and nuclear Chemistry*, 8, 1958, p. 87.

(3) Le composé $K_4[Cr(CN)_6]$ donne une bande d'absorption à 2 028 cm^{-1} à l'état solide; en solution, il s'oxyde immédiatement.

(4) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, New-York, 1944.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Essai d'interprétation de certaines bandes d'absorption optique dans la fluorine irradiée aux rayons X.* Note (*) de M. Yves Allain, transmise par M. Francis Perrin.

D'après les résultats d'une de nos expériences, la bande d'absorption 575 mμ de la fluorine irradiée aux rayons X semble être due à des lacunes d'ions F^-. Notre but a été de trouver un modèle des centres colorés dans la fluorine en la colorant dans diverses conditions.

1. *Irradiation de la fluorine aux rayons* X [1], [2]. — Par irradiation aux rayons X (110 kV, 10 mA), quatre bandes d'absorption apparaissent dans le visible et le proche ultraviolet : 575, 390, 335 et 225 mμ. La saturation de la coloration a lieu au bout de 4 h environ. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 1.

2. *Coloration par chauffage en présence de vapeur de calcium.* — Chauffé en présence de calcium vers 670°C pendant 6 à 10 h, un cristal de fluorine donne le spectre d'absorption représenté sur la figure 2. Les maximums

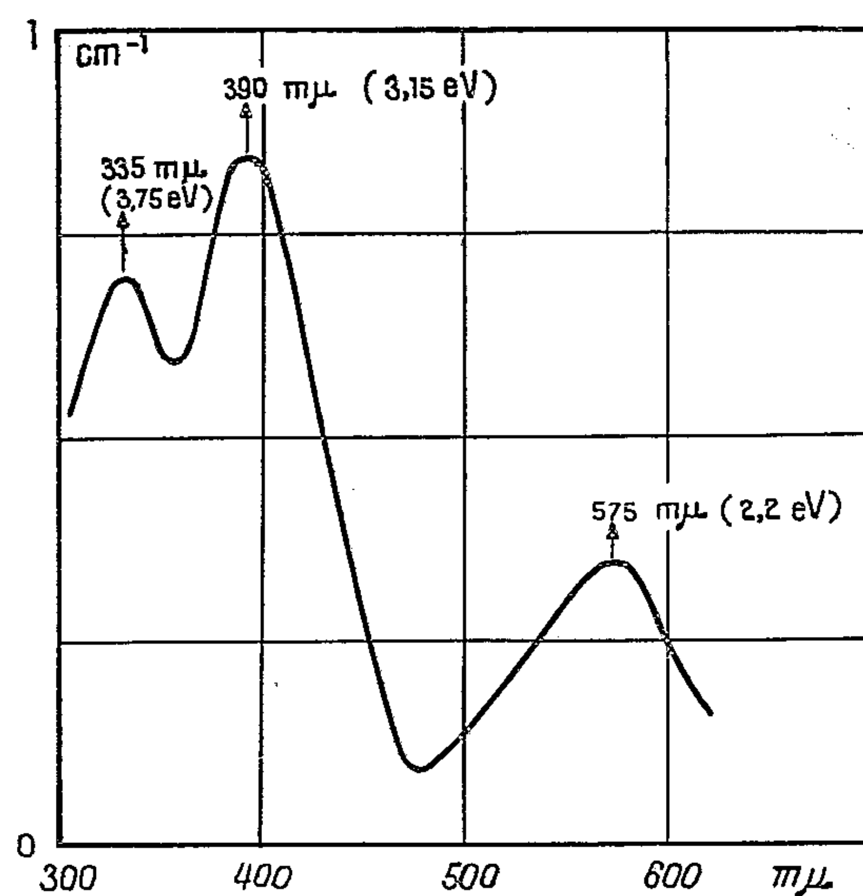


Fig. 1.

principaux se situent à 560 et 390 mμ. Ce cristal chauffé ensuite pendant 18 h à 300°C, donne le même spectre — aux intensités des bandes près — que par irradiation aux rayons X (*fig.* 2).

3. *Chauffage d'un cristal avec une de ses extrémités seulement en présence de vapeur de calcium.* — L'expérience suivante a été réalisée : on chauffe le cristal en mettant une de ses extrémités seulement — sur 2 mm environ — en présence de vapeur de calcium, le reste étant protégé par un tube de cuivre. La partie du cristal qui n'est pas en contact avec la vapeur de calcium, conserve la transparence d'un cristal vierge, mais irradiée aux rayons X donne un spectre d'absorption très différent (*fig.* 3) : la

bande 575 mμ est exaltée; cette dernière est à la saturation sept fois plus intense que dans un cristal normal irradié dans les mêmes conditions, tandis que la bande 400 mμ n'est que trois fois plus intense.

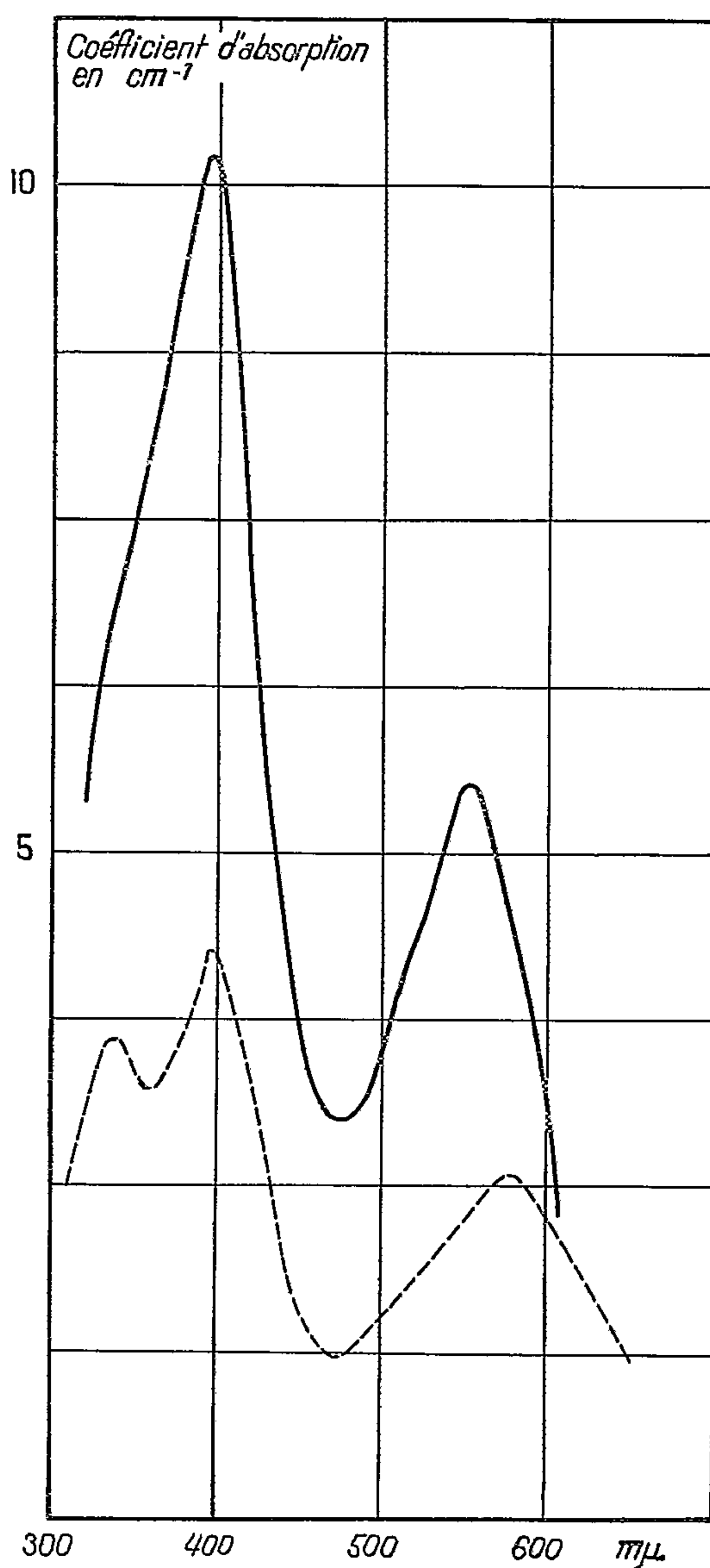


Fig. 2.

4. *Essai d'interprétation des résultats.* — En ce qui concerne la coloration en présence de vapeur métallique, nous avons admis comme point de départ, le processus suivant ([3]) : un atome de calcium adsorbé sur la surface du cristal perd ses électrons de valence au profit de la bande de conduction, se lie ensuite à deux ions F^- pour former une nouvelle couche de fluorine; les lacunes d'ions F^- peuvent diffuser dans le cristal et piéger les électrons abandonnés par les atomes de calcium pour former des centres

colorés. Les résultats de l'expérience du paragraphe 3 permettent de croire que des lacunes d'ions F^- ont été créées, ces ions ayant diffusé vers la région en contact avec la vapeur de calcium. Ces lacunes semblent responsables de l'existence de la bande 575 mμ.

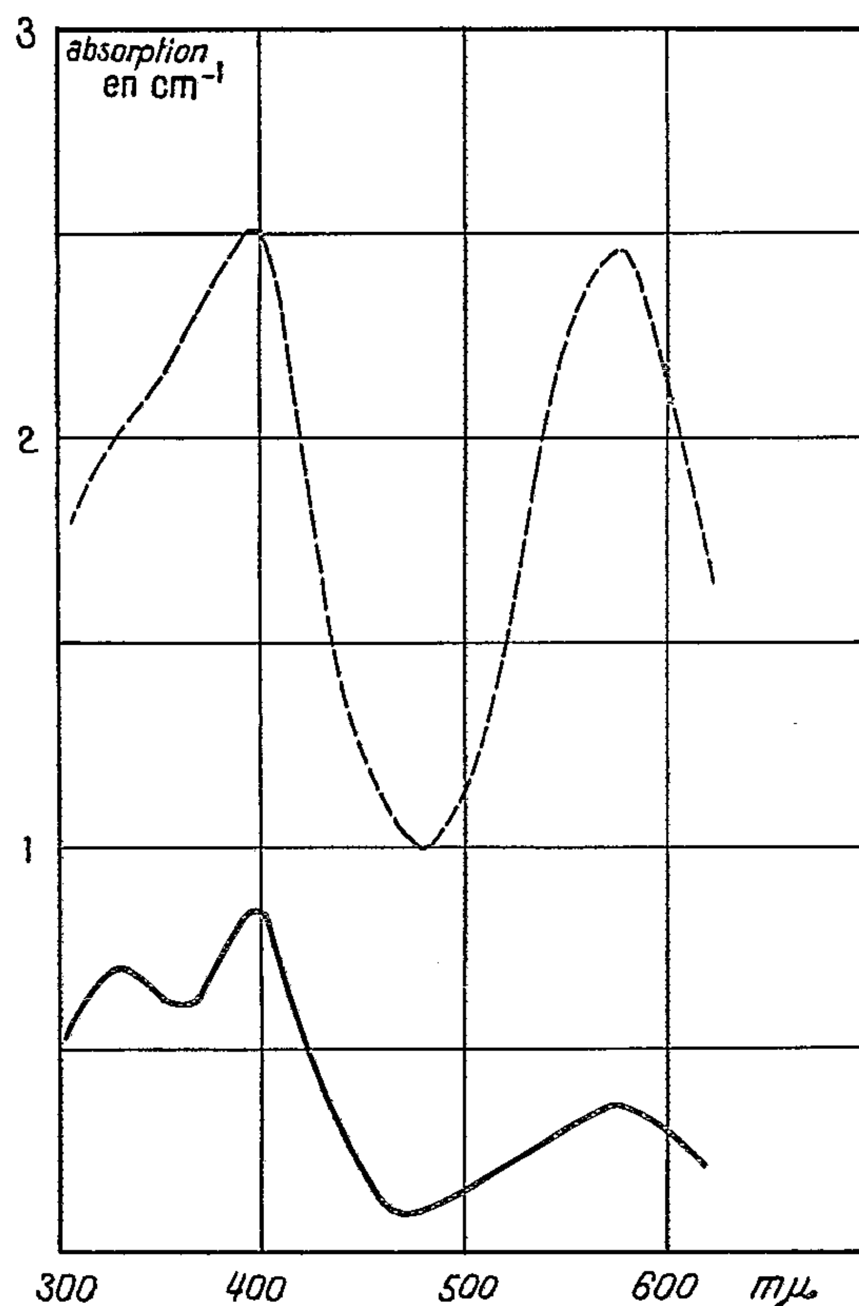


Fig. 3.

Cette interprétation de la bande 575 mμ est plausible, mais elle n'explique pas la correspondance qui semble apparaître entre elle et la bande 390 mμ. Des études précises sur la conductivité électrique de la fluorine et la cinétique de la décoloration, sont pour cela nécessaires.

(*) Séance du 13 avril 1959.
(1) S. BARILE, *Chem. Phys*, 20, 1952, p. 297-301.
(2) SMAKULA, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1570-1571.
(3) N. F. MOTT et R. W. GURNEY, *Electronic processes in ionic crystals*, p. 247.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption du phénanthrène cristallisé*. Note (*) de Mlle Andrée Ciais et M. Paul Pesteil, transmise par M. Auguste Rousset.

Étude du spectre d'absorption du phénanthrène pur à 1,9° K. Effets inductifs et excitoniques; cas des structures cristallines P $2_1/a$ et P 2_1.

Le spectre d'absorption du phénanthrène cristallisé a déjà donné lieu à plusieurs essais d'interprétation ([1]), ([2]), ([3]). A basse température, ce spectre est constitué par un grand nombre de raies fines et rapprochées dont l'analyse s'est révélée extrêmement difficile.

Nous présentons, ci-dessous, un nouvel essai d'interprétation; nous nous sommes servis à cet effet, d'un spectre obtenu par l'un de nous en février 1954 ([4]). La température du réfrigérant (hélium pompé) étant seulement de 1,9° K, la résolution du spectre est bien meilleure que celle des spectres publiés jusqu'à ce jour.

Rappelons que nous avons proposé récemment un nouveau principe d'interprétation applicable à tous les cristaux purs ([5]); il conduit à supposer que, à cause de phénomènes inductifs et excitoniques, la transition électronique pure se répartit en deux domaines symétriques par rapport à la transition de la molécule libre.

Le tableau ci-dessous donne la fréquence et l'intensité des raies trouvées dans un domaine de 4 000 cm^{-1}. L'aspect du spectre est bien connu depuis le travail de Mme Prikhotjko ([1]); il se caractérise par une répétition de période 700 cm^{-1} environ, de bandes fortes et par un « avant spectre » débutant à 28 290 cm^{-1}.

1. *Transition principale.* — Nous avons placé la transition électronique pure de la vapeur, ν_0, à 29 205 cm^{-1}. Elle se sépare, dans le cristal, en deux bandes, A et A′, composées chacune de quatre raies fines; Mc Clure ([2]) n'en avait trouvé que deux pour la bande A. Ces quatre raies proviennent de deux valeurs du déplacement par induction et des deux composantes de l'exciton.

Les deux bandes A et A′ sont accompagnées, vers les grandes fréquences, par des structures vibrationnelles identiques qui font apparaître les fréquences de vibration 115, 225, 400, 540, 690, 930, 1020 et 1380 (qui peut être aussi considérée comme le premier harmonique de 690). Nous n'avons pas donné d'interprétation au-delà de 31 516 cm^{-1} car l'enchevêtrement des deux structures est tel que tout essai serait, pour l'instant, illusoire.

2. *Transition secondaire.* — Le groupe A est précédé, vers les faibles fréquences, par des raies dont une partie a été appelée B. Ces raies semblent bien avoir leurs symétriques en B′, au-delà de A′, ce qui ne serait pas le cas si les bandes B provenaient de niveaux vibrationnels de l'état fondamental (d'ailleurs improbables à 1,9° K).

Nous pensons qu'il faut en chercher l'origine, soit dans des défauts de réseau si la maille cristalline élémentaire a deux molécules seulement (groupe $P\ 2_1$) (le déplacement considérable par rapport à la transition

m	28 290	B
f	28 323	
f	28 362	
m	28 401	
f	28 437	B + 115 ?
F	28 516	
f	28 542	B + 225 ?
f	28 563	
TF	28 590	A
TF	28 619	
TF	28 654	
TF	28 683	
F	28 738	A + 115 ou B + 400
m	28 780	
F	28 839	A + 225 ou B + 540
m	28 880	
TF	29 016	A + 400
m	29 068	
TF	29 141	A + 540
m	29 189	
	(29 205)	ν_υ calculés
TF	29 288	A + 690
TF	29 305	
TF	29 339	
TF	29 372	
f	29 396	–
F	29 542	A + 930
m	29 556	
f	29 577	
f	29 593	
F	29 626	A + 1 020
F	29 648	
F	29 690	
m	29 717	A′
m	29 737	
m	29 778	
m	29 808	

f	29 829	A′ + 115	B′
mF	29 872		
m	29 898		
TF	29 956	A′ + 215	
	à	A + 2 × 690	
TF	30 070	A + 1 380	
mf	30 110		
mF	30 140	A′ + 400	
mF	30 203		
m	30 257	A′ + 540	
m	30 313		
F	30 399		A + 400 + 1 380
m	30 425	A′ + 690	
m	30 443		
m	30 468		
m	30 485		
mF	30 520	A + 540 + 1 380	
mF	30 553		
f	30 600		
f	30 638		
TF	30 673	A′ + 930	A + 3 × 690
TF	30 706		
mF	30 738	A′ + 1 020	
f	30 772		
f	30 789		
F	30 817		
f	30 917		
F	31 020		
mF	31 068	A′ + 1 380	
m	31 103		
m	31 160		
mf	31 250		
TF	31 373	A + 2 × 1 380	
TF	31 414		
mF	31 448		
m	31 356		

31 580 (m); 31 644 (m); 31 701 (m); 31 771 (m); 31 810 (mf); 31 840 (mf); 31 888 (mf); 31 923 (mf); 32 049 (TF); 32 085 (F); 32 122 (m); 32 157 (m).

f, faible; m, moyenne; F, forte; TF, très forte.

de la molécule libre suggère même qu'elles sont dues à des molécules interstitielles), soit dans un deuxième groupe de deux valeurs du déplacement inductif D_i de la transition; la maille élémentaire contiendrait alors quatre molécules (groupe $P\ 2_1/a$) [6], [7].

Conclusion. — La première transition électronique du phénanthrène se sépare, dans le cristal, en de nombreuses raies situées de part et d'autre de la transition électronique ν_0 de la molécule libre, selon la relation

$$\nu = \nu_0 \pm D_i \pm \varepsilon_j \qquad (+ \to +;\ - \to -;\ D_i > 0;\ \varepsilon_j > 0 \text{ ou } < 0).$$

Il y a deux valeurs de ε_j, comme prévu par la théorie de l'exciton appliquée à un cristal de symétrie C_{2h}. Si, d'autre part, on suppose que le nombre de valeurs de D_i indique le nombre de molécules contenues dans la maille élémentaire, on a le choix entre les deux résultats suivants :

structure $P2_1$: 2 mol et des défauts réguliers;

structure $P2_1/a$: 4 mol sans défauts de réseau.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) A. F. Prikhotjko, *Physik. Z. Sowjetunion*, 9, 1936, p. 34.
(2) D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 481.
(3) H. Ch. Wolf, *Z. Naturf.*, 13, 1958, p. 420.
(4) P. Pesteil et M. Barbaron, non publié.
(5) P. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795.
(6) J. B. Bernal et D. Crowfoot, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 93.
(7) B. Basak, *Indian J. Phys.*, 24, 1950, p. 309.

RAYONS X. — *Spectres* L *du cuivre dans les oxydes* Cu_2O *et* CuO. Note (*) de Mme CHRISTIANE BONNELLE, transmise par M. Francis Perrin.

Les spectres d'émission et d'absorption L du cuivre dans les oxydes Cu_2O et CuO ont été étudiés et les résultats comparés à ceux obtenus pour le métal.

L'étude des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption L du cuivre dans les oxydes Cu_2O et CuO, a été entreprise en vue d'apporter des informations sur la distribution des niveaux extérieurs de cet élément, quand il se trouve en liaison dans des composés mono ou divalents.

Ce travail a été effectué parallèlement à l'étude du cuivre métallique en cours au laboratoire [1], [2], et dans des conditions expérimentales analogues. Le même montage et la même technique de dépouillement ont été utilisés; le spectrographe, équipé d'un cristal de gypse analyseur, permet d'obtenir une dispersion de 2 eV/mm sur les clichés originaux. Les courbes donnant, soit les intensités X émises, soit le produit μx du coefficient d'absorption μ par l'épaisseur absorbante, en fonction de la fréquence ν, ont été établies à partir des enregistrements microphotométriques.

Spectres d'émission. — Les bandes d'émission ont été obtenues par excitation directe. De la poudre finement divisée a été étalée sur une anticathode massive d'argent fortement refroidie. Si l'on ne prend pas de précautions spéciales, on observe une réduction importante de l'oxyde à l'étude, sous l'action du faisceau électronique. On peut cependant rendre cette réduction négligeable en se plaçant dans des conditions d'excitation convenables et par l'emploi de produits très purs. (Certains contrôles ont été effectués par diffraction électronique.) On observe alors un changement caractéristique, déjà signalé [2], des bandes L du cuivre avec l'état chimique.

La bande $L\alpha$ de CuO est beaucoup plus étroite que celle du métal; son sommet est déplacé d'environ — 0,7 eV vers les petites énergies. Il est suivi de deux maximums secondaires, l'un situé à + 2,3 eV du sommet $L\alpha$ du cuivre, l'autre à + 4 eV.

On peut dire que la couche électronique $3d$, responsable de la transition $L\alpha$, est plus contractée autour des ions cuivre dans l'oxyde que dans le métal et ceci permet d'expliquer le sens du déplacement observé pour le sommet.

Le premier maximum secondaire correspondrait aux transitions depuis les états occupés à fonction d'onde hybride $4sp$ vers le niveau interne, le deuxième étant dû à une émission satellite.

La bande de Cu_2O se compose d'une partie principale déplacée de — 0,3 eV par rapport au métal, d'un maximum secondaire situé à + 1,2 eV et d'un satellite ne présentant pas de déplacement par rapport à celui du métal.

Notons enfin que pour les deux oxydes, le rapport des intensités des bandes Lα et Lβ est très peu différent de celui du cuivre métallique.

Spectres d'absorption. — Les écrans absorbants ont été obtenus en oxydant par chauffage à l'air, des couches de cuivre préparées par vaporisation sous vide, de 0,1 μ d'épaisseur environ et sans support.

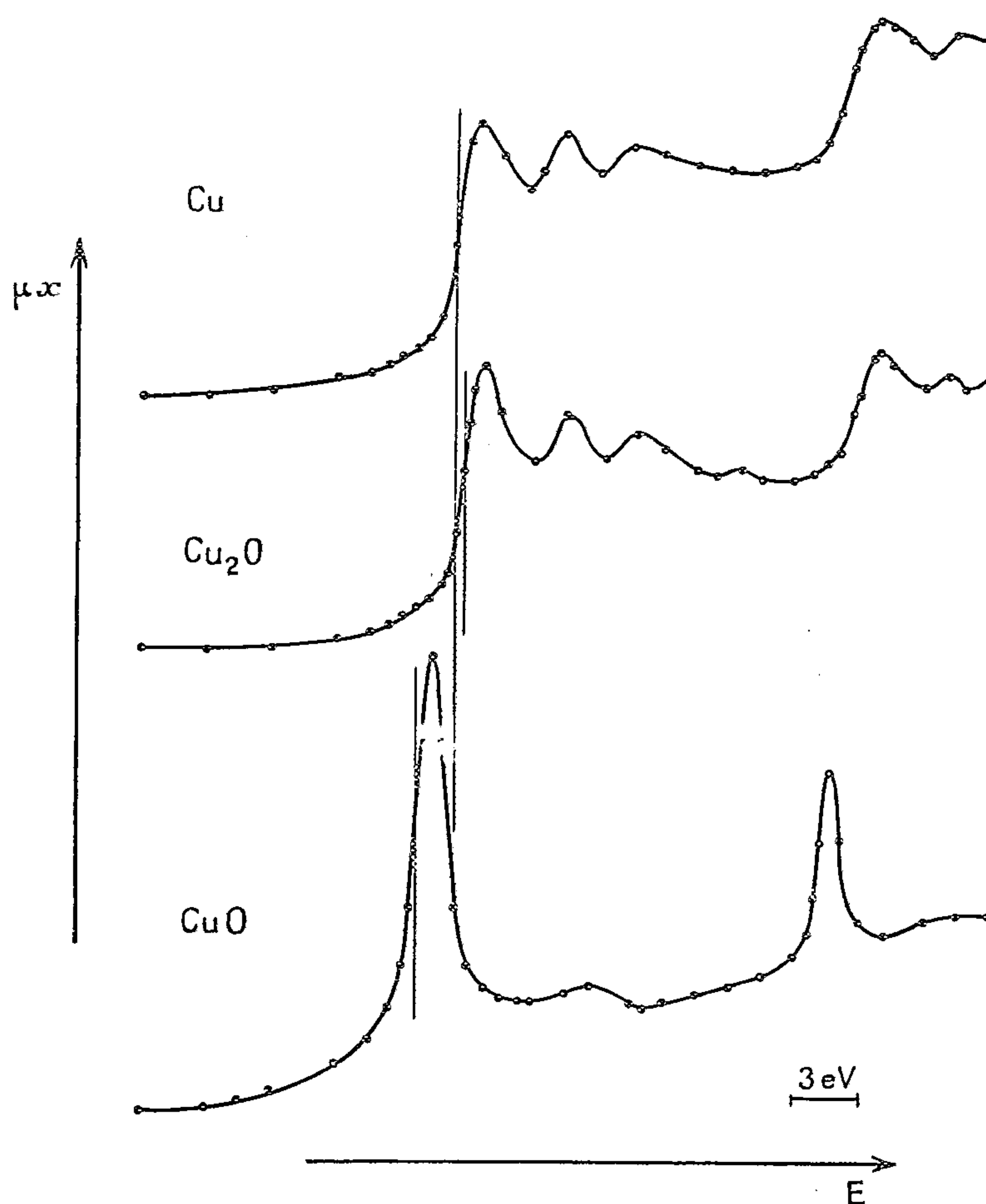


Fig. 1.

Leur état chimique était contrôlé par diffraction électronique.

Des écrans de cuivre de même épaisseur, avaient permis l'obtention de la courbe d'absorption du métal publié précedemment [2].

La forme du spectre d'absorption de Cu_2O n'est pas différente de celle du cuivre métallique. On observe un déplacement d'ensemble de la discontinuité proprement dite et des structures qui l'accompagnent vers les grandes énergies, évalué à environ 0,4 eV.

Les absorptions L_{III} et L_{II} de CuO, par contre, montrent une raie blanche très profonde, déplacée vers les petites énergies. Elle est suivie d'une structure secondaire. Le bord de grande longueur d'onde de la raie

d'absorption L_{III} est situé à — 1,7 eV du point d'inflexion de la discontinuité correspondante du métal.

Les déplacements observés sont en première approximation compatibles avec ceux obtenus par Sorum (3) bien que résolution et, par suite formes et structures des courbes, soient très différentes.

Recherchons une interprétation du sens inhabituel de déplacement observé pour les absorptions L_{III} et L_{II} de CuO.

Dans le cas où le cuivre est présent dans des composés divalents, on peut s'attendre à des transitions $2p$ vers des niveaux $3d$. En effet, deux électrons de l'atome de cuivre doivent assurer la liaison; que celle-ci soit ionique ou covalente (en fait dans CuO elle doit être intermédiaire entre ces deux cas extrêmes), il existe des lacunes dans les niveaux $3d$.

Si le niveau $3d$ dans son ensemble ne participe pas à la liaison, un rapprochement avec le spectre d'émission permet de comprendre le sens et la grandeur du déplacement observé, et de faire ressortir le caractère quasi atomique de la raie blanche, dont le contraste est favorisé par la grande probabilité de la transition $2p \rightarrow 3d$.

Rien de tel ne peut se présenter pour Cu_2O, dont la bande $3d$ est pleine, comme l'indique le fait que ce composé est diamagnétique, alors que CuO est paramagnétique.

Enfin, dans le spectre de CuO, on pourrait voir, en faisant abstraction de la raie blanche, l'absorption vers des niveaux extérieurs hybrides de type $4\,sp$, et interpréter par cette transition la structure observée.

Il serait alors possible d'établir un rapprochement entre nos résultats et ceux des spectres K effectués au laboratoire (4). Ceux-ci montrent un déplacement vers les grandes énergies par rapport au métal, pour les deux oxydes, déplacement beaucoup plus important d'ailleurs pour CuO que pour Cu_2O. Une comparaison pourrait être faite, mais non sans examen critique préalable.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) Y. Cauchois, *Phil. Mag.*, 7e série, 44, 1953, p. 173.

(2) Y. Cauchois et C. Bonnelle, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1230.

(3) H. Sorum, *D. K. N. V. S. Forhandlinger*, 19, no 13, 1947, p. 44.

(4) Y. Cauchois et N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 7e série, 40, 1949, p. 1260.

RAYONS X. — *La structure fine des discontinuités d'absorption des rayons X du nickel et du fer dans les alliages* Ni-Fe. Note (*) de M. DOREL BALLY et de Mme LUDMILA BENEȘ, transmise par M. Horia Hulubei.

On a étudié la structure fine des spectres K d'absorption du nickel et du fer dans les alliages Ni-Fe. Sont donnés les résultats relatifs aux déplacements des points K_1 des discontinuités principales et des maxima et minima de la structure fine déterminés par la variation de la concentration des alliages et par le traitement thermique.

On remarque fréquemment des modifications des spectres d'absorption des métaux, fonction de la composition des alliages respectifs ([1]).

On donne ici les résultats de l'étude de la structure fine du spectre K d'absorption du nickel et du fer dans les alliages Ni-Fe.

Les données obtenues par différents auteurs sur la structure fine des discontinuités K d'absorption du nickel et du fer ([2]), présentent une concordance insuffisante. Aussi nous avons estimé nécessaire d'entreprendre une étude détaillée des métaux purs, pour en avoir un critérium propre de comparaison relatif aux données obtenues dans l'étude des alliages.

Nous avons étudié le nickel, le fer et trois alliages Ni-Fe, ayant un contenu en nickel de 85, 78 et 50 %. Les absorbants ont été obtenus par laminage jusqu'à une épaisseur de 12 μ. Tous les échantillons ont subi un traitement thermique, pendant 5 h à 1000° C. Après, une partie des échantillons a été trempée et une deuxième partie des échantillons à l'étude a été refroidie de 1000°C à la température de la chambre, pendant 24 h. Après le recuit, il est à supposer que dans l'alliage avec un contenu en nickel de 78 % (qui correspond approximativement au Ni_3Fe) a lieu un processus ordonnateur du réseau cristallin.

Les spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe de rayons X par transmission, de type Cauchois, ayant un rayon de courbure de 41,6 cm. Nous avons utilisé la réflexion en premier ordre sur les plans $(\bar{2}\,0\,1)$ d'un cristal de mica. La dispersion obtenue a été de 12,4 ux/mm. Les enregistrements photométriques ont été réalisés avec un microphotomètre enregisteur M. F.-4. Pour chaque cliché, on a fait au moins trois microphotogrammes à différentes hauteurs des lignes spectrales. L'erreur standard pour les mesures des discontinuités principales K d'absorption a été de $\pm$ 0,15 eV.

Le nickel et tous les alliages présentaient une même structure cristallographique, cube à face centrée; la structure du fer étant un cube centré.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Dans le cas des échantillons trempés on observe un déplacement du point K_1 de la discontinuité K d'absorption du nickel vers les grandes longueurs d'onde, quand le contenu en fer de l'alliage augmente.

2. Pour les mêmes échantillons, le point K_1 de la discontinuité K d'absorption du fer se déplace vers les courtes longueurs d'onde, quand le contenu en nickel de l'alliage augmente.

3. On obtient aussi un résultat analogue pour les alliages recuits.

Il est à remarquer que les déplacements des points K_1 du nickel et du fer pour l'alliage ayant un contenu en nickel de 78 % sont sensiblement plus petits que ceux qu'auraient provoqué un effet de concentration.

4. Le changement du mode de refroidissement des échantillons détermine des déplacements de la discontinuité principale d'absorption du fer et du nickel. Ainsi :

a. Dans le cas des alliages trempés avec un contenu en nickel de 85 et 50 %, le point K_1 de la discontinuité K d'absorption du nickel est déplacé vers les grandes longueurs d'onde et le point K_1 de la discontinuité K d'absorption du fer est déplacé vers les courtes longueurs d'onde par rapport aux mêmes points des alliages recuits.

b. Pour l'alliage 78 % de nickel, les déplacements des points K_1 des discontinuités K d'absorption du nickel et du fer, déterminés par un refroidissement différent des échantillons, se produisent en sens contraire de ceux qu'on observe pour les autres alliages.

c. Le changement du mode de refroidissement des échantillons ne modifie pas les positions des points K_1 de la discontinuité K d'absorption du nickel et du fer dans les métaux purs.

Les résultats mentionnés sont groupés dans les tableaux I et II. Les deux premières lignes de ces tableaux contiennent les déplacements des points K_1 de la discontinuité K d'absorption du nickel et du fer pour les alliages trempés et recuits, par rapport aux points correspondants des métaux purs. La dernière ligne contient les déplacements produits par la modification du mode de refroidissement des échantillons.

TABLEAU I.

La discontinuité d'absorption du nickel dans les alliages Ni-Fe.

	100 % Ni.		85 % Ni.	78 % Ni.	50 % Ni.
	λ(ux).	E(eV).	ΔE(eV).	ΔE(eV).	ΔE(eV).
Trempé	1485,04	8331,5	−1,1	−2,5	−3,0
Lentement refroidi	-	-	−1,8	−1,8	−3,6
δE (recuit → lentement refroidi)	-	-	−0,7	+0,7	−0,6

TABLEAU II.

La discontinuité d'absorption du fer dans les alliages Ni-Fe.

	100 % Fe.		50 % Fe.	22 % Fe.	15 % Fe.
	λ(ux).	E(eV).	ΔE(eV).	ΔE(eV).	ΔE(eV).
Trempé	1739,80	7111,5	+0,5	+0,9	+1,3
Lentement refroidi	-	-	+1,0	+0,4	+2,2
δE (recuit → lentement refroidi)	-	-	+0,5	−0,5	+0,9

5. La variation du contenu en fer des alliages conduit à une modification des positions des maxima de la structure fine de la discontinuité K d'absorption du fer par rapport à la position de la discontinuité principale.

Dans le tableau III sont données les distances des maxima de la structure fine par rapport à la discontinuité principale d'absorption pour le fer et les alliages trempés. La forme de la structure fine du fer dans les alliages étudiés (cube à face centrée) diffère de celle présentée par le fer pur (cube centré).

TABLEAU III.

Les distances (en eV) *des maxima de la structure fine par rapport à la discontinuité principale d'absorption du fer.*

	A.	D.	E.	F.	G.
100 % Fe	19,6	109,2	172,2	251,6	344,5
50 % Fe	19,4	100,1	164,6	245,3	327,9
22 % Fe	19,8	99,1	168,0	243,0	329,7
15 % Fe	20,2	101,6	165,2	250,6	328,8

6. On peut mettre en évidence aussi, une modification de la position des maxima et minima de la structure fine du nickel dans les alliages Ni-Fe. Le tableau IV présente les distances des maxima et minima de la structure fine par rapport à la discontinuité principale d'absorption, pour le nickel et pour ses alliages trempés. Il est à remarquer que, dans ce cas, les modifications sont facilement observables dès le maximum A.

TABLEAU IV.

Les distances (en eV) *des maxima et minima de la structure fine par rapport à la discontinuité principale d'absorption du nickel.*

	A.	α.	α'.	B.	β.	β'.	δ.
100 % Ni	17,5	21,5	34,5	47,6	57,4	78,3	120,7
85 % Ni	26,6	-	40,6	50,0	-	-	123,8
78 % Ni	27,1	-	39,5	51,1	-	78,4	126,7
50 % Ni	-	21,0	33,9	48,4	-	-	118,2

	δ'.	D.	ε.	ε'.	E.	F.	G.
100 % Ni	144,4	162,3	188,7	224,6	247,7	333,8	441,7
85 % Ni	145,3	163,8	193,4	227,4	250,2	-	-
78 % Ni	142,6	165,1	194,8	229,3	248,4	-	445,9
50 % Ni	143,9	162,1	-	221,2	-	336,5	449,4

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) C. MANDE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1205 et 2222; V. KAZANTZEV, *Izvestia Akademii Nauk*, 20, n° 1, 1956, p. 107-112; I. DEHTIAR, *Jurnal Experimentalnoi i Teoreticeskoi Fiziki*, 10, 1940, p. 499-506; S. M. KARALNIK, *Fizika Metalov i Metallovedenie*, 3, 1956, p. 503-507.

(2) KIEVIT et LINDSAY, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 648-664; T. HAYASI, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 25, 1936, p. 1-10 et 606-620; A. LINDH, *Z. Physik*, 63, 1930, p. 106-113; D. COSTER et J. VELDKAMP, *Z. Physik*, 74, 1932, p. 191-208; J. VELDKAMP, *Z. Physik.*, 77, 1932, p. 250-256; D. COSTER et H. LEVY, *Physica* 6, 1939, p. 44-46; C. KURYLENKO, *J. Phys., Rad.*, 8e série, 1, 1940, p. 133-145; J. VELDKAMP, *Z. Physik*, 82, 1933, p. 776-784.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination du spin des niveaux excités lors de la capture des neutrons par le tungstène* 183. Note (*) de MM. VINH-DINH HUYNH, JEAN JULIEN, CHARLES CORGE, FRANCIS NETTER et JOVAN SIMIC, transmise par M. Francis Perrin.

En analysant simultanément la distribution en énergie et en temps des rayonnements γ produits par la capture dans une cible de tungstène des neutrons sélectionnés par la méthode du temps-de-vol, les valeurs suivantes ont été déterminées pour le spin des états du noyau composé ^{184}W correspondant aux diverses résonances de capture : J = 1 (7,62, 27,1, 40,8, 46,6 et 65,7 eV); J = 0 (48,1 eV).

Pour déterminer les paramètres de résonance lors de la capture, par les noyaux, de neutrons sélectionnés par la méthode du temps-de-vol, une des difficultés est de décider entre les valeurs $J = I \pm (1/2)$ pour le spin du noyau composé, I étant le spin du noyau cible. Lorsque ce dernier a la valeur $I = 1/2$, l'étude de certaines composantes du spectre des rayonnements γ de capture permet de choisir entre les valeurs J = 0 et J = 1.

En utilisant cette méthode, H. H. Landon et E. R. Rae (1) ont attribué le spin J = 1 à la résonance de capture des neutrons de 34 eV par le noyau ^{199}Hg. De même, l'équipe de Brookhaven (2) a déterminé les spins des résonances de capture des neutrons de 7,6 et 27,1 eV par le ^{183}W.

Pour les états excités du noyau composé ^{184}W, les transitions γ à l'état fondamental sont fortement permises lorsque J = 1 et interdites lorsque J = 0, puisque les transitions 0-0 sont interdites. Ainsi, la présence, dans le spectre du rayonnement γ de capture, de la composante d'énergie 7,4 MeV correspondant à la transition à l'état fondamental, montre que la résonance a un spin J = 1 et l'absence d'une telle composante montre que la résonance a un spin J = 0.

L'accélérateur linéaire d'électrons de Saclay constituait la source de neutrons pulsés. Dans les conditions expérimentales choisies, le taux de répétition était de 250 c/s, la durée des impulsions de 0,5 μs pour un courant moyen de 70-75 μA.

L'échantillon de tungstène était constitué par une feuille de 10×10 cm^2, d'épaisseur de 6/10e de millimètre, placée normalement au faisceau de neutrons à une distance de 23 m de la source. Le rayonnement γ de capture était détecté par deux cristaux NaI (Tl) de 10 cm de diamètre et de 10 cm d'épaisseur, placés de part et d'autre de l'échantillon et associés à des photomultiplicateurs de type 54 AVP. Les cristaux étaient efficacement protégés contre le faisceau direct et les neutrons diffusés. La résolution de ces cristaux a été trouvée égale à 8 % pour les rayonnements γ de 6,1 et 7 MeV produits dans la réaction ^{19}F (p, α) ^{16}O. Les impulsions, après mélange et amplification convenable, passaient à travers un sélecteur d'amplitude à une bande dont l'étalonnage était contrôlé à l'aide des

rayonnements γ de 2,5 MeV du ^{60}Co et de 4,45 MeV d'une source Po-Be. Les impulsions correspondant à la bande d'énergie voulue étaient ensuite

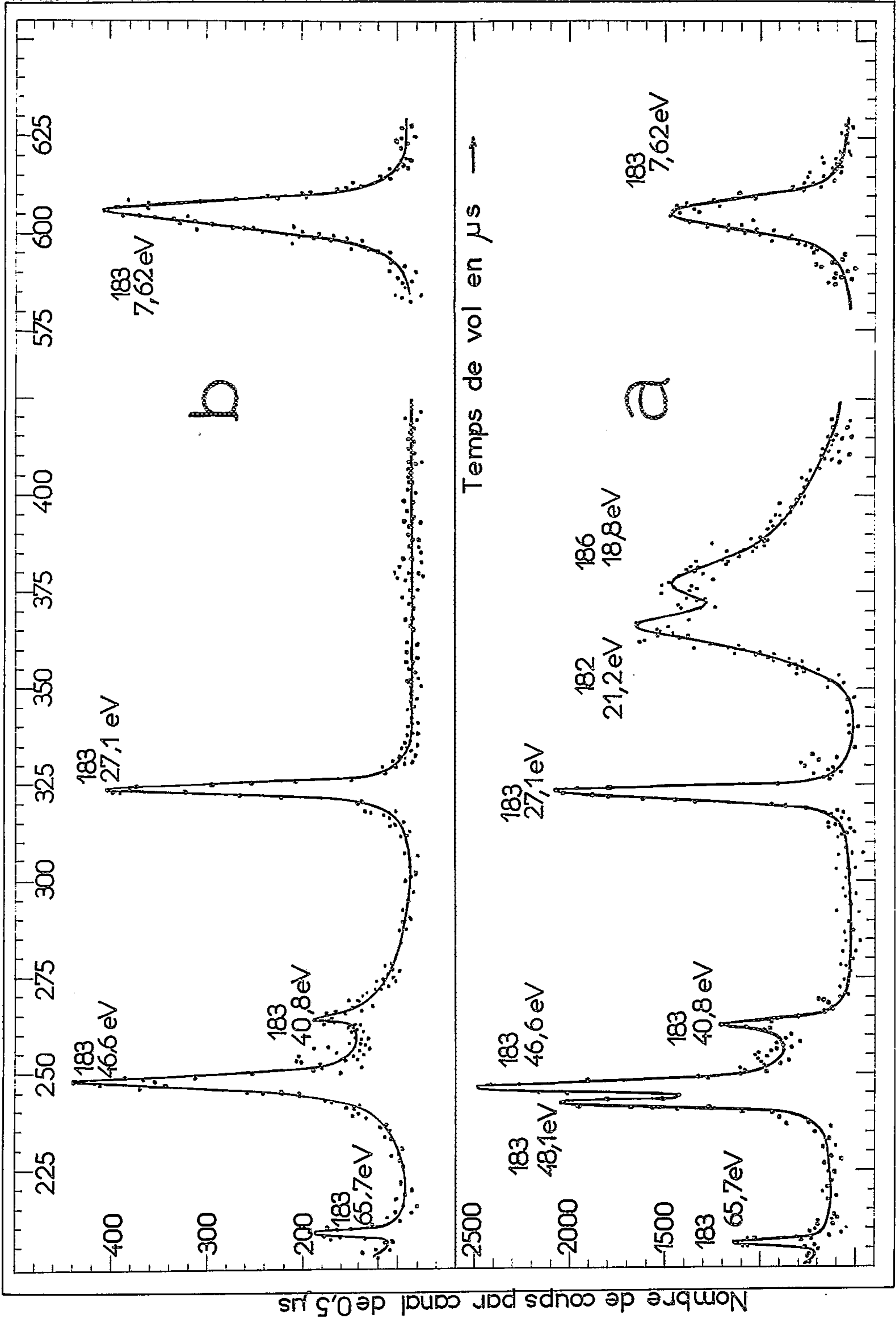


Fig. 1.

délivrées à un sélecteur en temps à 1000 canaux à mémoire magnétique [3], dont les canaux avaient 0,5 μs de largeur.

La figure 1 *a* montre la distribution en temps-de-vol des intensités de rayonnement γ de capture obtenue lorsque la bande du sélecteur d'amplitude est centrée sur 2,8 MeV. De même, la figure 1 *b* montre la distribution obtenue avec la bande centrée sur 7,4 MeV.

Les résultats sont résumés en un tableau. On voit que les rapports N_1/N_2 des taux de comptage sommés sur l'étendue d'un pic de résonance sont sensiblement de l'ordre de l'unité pour les résonances de 46,6, 27,1 et 7,6 eV auxquelles on attribue le spin J = 1, alors que ce rapport est très petit pour la résonance de 48,1 eV à laquelle nous attribuons par conséquent le spin J = 0.

Énergie des neutrons (eV).	Noyau cible.	Taux de comptage, bande sur 7,4 MeV (N_1).	Taux de comptage, bande sur 2,8 MeV (N_2).	$\frac{N_1}{N_2}$ normalisé.	J.
7,62	^{183}W	5672	22960	1	1
18,8	^{186}W	100	81000	∼0	–
21,2	^{182}W				
27,1	^{183}W	2200	13200	0,68	1
40,8	^{183}W	110	600	0,74	1
46,6	^{183}W	2076	12080	0,70	1
48,1	^{183}W	40	6550	0,02	0
65,7	^{183}W	220	870	1,02	1

Notre étude confirme donc les résultats obtenus par l'équipe de Brookhaven pour les résonances à 7,6 et 27,1 eV. De plus, elle permet l'attribution du spin J = 1 aux résonances de 40,8 et 65,7 eV, le taux de comptage, quoique faible, étant suffisant à cet effet. Les expériences en cours permettront de confirmer ces résultats et de les étendre au domaine d'énergie supérieure à 100 eV.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) H. H. LANDON et R. RAE, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1333.

(2) J. D. FOX, R. L. ZIMMERMAN, D. J. HUGHES, H. PALEVSKY, M. K. BRUSSEL et R. E. CHRIEN, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1472.

(3) Construit par la Société Intertechnique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'effet d'isotopie dans la fission moléculaire par impact électronique de méthanols isotopiques.* Note de Mme **Madeleine Corval**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons, dans une Note précédente [1], caractérisé par des coefficients définis comme les rapports des probabilités de coupure, l'effet d'isotopie observé dans la fission moléculaire du méthanol, tant pour les liaisons C—H que pour les liaisons O—H. Il était intéressant de vérifier dans quelle mesure la théorie statistique des spectres de masse des molécules polyatomiques développée par Eyring et ses collaborateurs [2] permet de rendre compte des valeurs trouvées pour ces coefficients. Selon cette théorie, la durée de vie de la molécule-ion formée par impact électronique est telle que l'énergie apportée par l'électron incident peut se redistribuer parmi les divers degrés de liberté de l'édifice moléculaire, à la faveur des vibrations dont sont animés les noyaux des atomes. Au cours de cette redistribution, il peut arriver que l'une des coordonnées devienne la coordonnée de réaction qui conduit de la molécule-ion excitée à des fragments de fission par l'intermédiaire d'un complexe activé. Dans ces conditions, le processus de décomposition présente le caractère d'une réaction monomoléculaire.

La molécule-ion étant assimilée à un système de N oscillateurs harmoniques faiblement couplés, possédant une énergie d'excitation transférable E, la constante de vitesse de décomposition est donnée par l'expression

$$k=\left(\frac{\mathrm{E}-e_0}{\mathrm{E}}\right)^{\mathrm{N}-1}\frac{\prod\limits_{i=1}^{\mathrm{N}}\nu_i}{\prod\limits_{j=1}^{\mathrm{N}}\nu_j^{\neq}},$$

dans laquelle e_0 est l'énergie d'activation de la décomposition, les ν_i et $\nu_j^{\neq}$ les fréquences de vibration de la molécule-ion et du complexe activé, respectivement. L'énergie transférable E, ou énergie non fixée [2] du système d'oscillateurs, est la différence entre l'énergie d'excitation totale et l'énergie de zéro des oscillateurs.

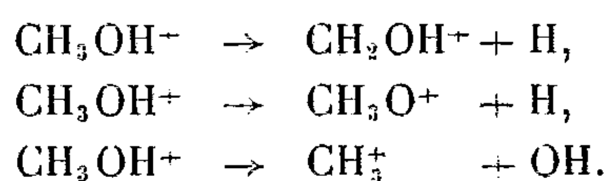
Si l'on distingue par les indices 1 et 2 les termes correspondant à deux molécules différant par une substitution isotopique, le rapport des constantes de vitesse pour un même mode de décomposition de ces molécules peut s'écrire

$$\frac{k_1}{k_2}=\left[\frac{\mathrm{E}_e-\frac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{\mathrm{N}}h\nu_{1i}-\left(\varepsilon-\frac{1}{2}h\nu_1+\frac{1}{2}h\nu_{\mathrm{II}}\right)}{\mathrm{E}_e-\frac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{\mathrm{N}}h\nu_{2i}-\left(\varepsilon-\frac{1}{2}h\nu_2+\frac{1}{2}h\nu_{\mathrm{II}}\right)}\;\frac{\mathrm{E}_e-\frac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{\mathrm{N}}h\nu_{2i}}{\mathrm{E}_e-\frac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{\mathrm{N}}h\nu_{2i}}\right]^{\mathrm{N}-1}\frac{\nu_1}{\nu_2}\prod_{i=1}^{\mathrm{N}-1}\frac{\dfrac{\nu_{1i}}{\nu_{1i}}}{\dfrac{\nu_{2i}}{\nu_{2i}^{\neq}}},$$

où E_e est l'énergie totale d'excitation de la molécule, ε la différence des potentiels d'apparition de la molécule-ion et de l'ion-fragment pour la coupure considérée, dans le cas de la molécule complètement hydrogénée, ν_1, ν_2, ν_H les fréquences de vibration correspondant à la coordonnée de réaction, pour les molécules considérées et pour la molécule complètement hydrogénée.

En l'absence de données concernant les fréquences de vibration des molécules-ions, nous avons utilisé, pour appliquer cette relation, les fréquences correspondantes déterminées pour la molécule neutre ([3]). Quant à la valeur de E_e, on peut montrer que, dans certaines limites, son choix n'est pas critique; nous avons utilisé la valeur $E_e = 20.10^{-12}$ erg/mol ([2]).

Dans ce qui suit, nous examinerons les processus suivants :



$$\begin{aligned} CH_3OH^+ &\rightarrow CH_2OH^+ + H, \\ CH_3OH^+ &\rightarrow CH_3O^+ + H, \\ CH_3OH^+ &\rightarrow CH_3^+ + OH. \end{aligned}$$

Nous utiliserons les valeurs des potentiels d'apparition de CH_3OH^+, CH_2OH^+ et CH_3^+, données par Friedman, Long et Wolfsberg ([1]).

$$\begin{aligned} A(CH_3OH^+) &= 10,9 \text{ eV}, \\ A(CH_2OH^+) &= 12,15 \text{ eV}, \\ A(CH_3^+) &= 14,0 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Nous basant d'autre part sur les conclusions d'une discussion de Cummings et Bleakney ([5]) sur la valeur du potentiel d'ionisation de CH_3OH, nous avons admis que le potentiel d'apparition de CH_3O^+ est de 15,4 eV environ.

Si nous considérons l'effet d'isotopie intervenant pour le départ d'un atome d'hydrogène méthylique, pour le couple CH_3OH, CH_3OD, nous trouvons

$$\frac{k_{CH_3OH}}{k_{CH_3OD}} = \underbrace{0,989 \times 0,993}_{0,988} \times \prod \frac{\left(\frac{\nu_i}{\nu_i^{\neq}}\right)_{CH_3OH}}{\left(\frac{\nu_i}{\nu_i^{\neq}}\right)_{CH_3OD}}.$$

La valeur expérimentale obtenue pour ce rapport est 0,9 ([1]), ce qui conduit à penser que le produit $\prod$ est de l'ordre de 0,9.

Cette valeur rendrait compte de la différence des changements de fréquence pour les deux molécules isotopiques, lors de l'éloignement d'un atome d'hydrogène méthylique, différence qu'il y a lieu de relier à la différence des couplages des divers modes de vibration pour les deux molécules isotopiques ([6]). Remarquons qu'il n'y a pas lieu de considérer les onze modes de vibration restants. En effet, doivent s'éliminer de l'expression finale les rapports correspondant aux modes de vibration pour lesquelles l'énergie se trouve parfaitement localisée, ou à des modes tels que les couplages

soient équivalents pour les deux molécules et se trouvent également perturbés lors du passage à l'état de complexe activé.

Dans le tableau suivant se trouvent rassemblées, pour les divers couples de méthanols isotopiques, les valeurs du produit des rapports de fréquences, déduites des résultats expérimentaux, pour les types de décomposition envisagés.

Molécules isotopiques comparées.	Modes de décomposition envisagés: $CH_3OH^+ \rightarrow CH_2OH^+ + H$ Π.	$CH_3OH^+ \rightarrow CH_3O^+ + H$ Π.	$CH_3OH^+ \rightarrow CH_3^+ + OH$ Π.
CH_3OH-CH_3OD	0,9	1,06	0,9
CD_3OH-CD_3OD	0,96	1,06	1,1
CH_3OH-CD_3OH	0,78	1,18	0,7
CH_3OD-CD_3OH	0,78	1,15	0,73
CH_3OD-CD_3OD	0,75	1,21	0,8
CH_3OH-CD_3OD	0,7	1,24	0,75

Pour rendre compte de ces résultats, dans le cadre de la théorie statistique des spectres de masse, une estimation *a priori* des fréquences pour le complexe activé est indispensable, en particulier lorsqu'on effectue la substitution isotopique à la fois dans le groupe méthyle et dans le groupement hydroxyle.

On remarque que l'effet d'isotopie sur les produits des rapports des fréquences de vibration des molécules-ions et des complexes activés est très faible quand on compare deux molécules comportant le même méthyle, et ceci dans les trois modes de décomposition étudiés. Cet effet est plus important quand on compare deux molécules dont les méthyles sont différents.

(1) M. CORVAL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2348.
(2) A. M. ROSENSTOCK, A. L. WAHRHAFTIG et H. EYRING, *The mass spectra of large molecules. II. The application of absolute rate theory*, Technical report n° II, 25 juin 1952, University of Utah.
(3) M. CORVAL et M. MACLOU (à paraître), *cf.* M. MACLOU (6).
(4) L. FRIEDMAN, F. A. LONG et M. WOLFSBERG, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 613-622.
(5) C. S. CUMMINGS et W. BLEAKNEY, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 787-792.
(6) M. MACLOU, *Thèse de Doctorat de Chimie physique*, Paris, janvier 1959.

(*Laboratoire de Chimie physique, Service d'isotopes, 11, rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Densité d'alliages fer-carbone à l'état liquide.* Note (*) de M. **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie la variation du volume spécifique en fonction de la température dans le système fer-carbone liquide, jusqu'à des concentrations en carbone de 17,2 % atomiques.

Pour déterminer le volume spécifique de métaux fondant à température élevée, notre choix s'est porté sur la méthode utilisée par Van Vlack ([1]). Elle consiste à mesurer la pression juste nécessaire pour détacher une bulle gazeuse d'un tube de soufflage placé successivement à deux niveaux différents bien définis dans le métal liquide.

On procède à une première mesure à une hauteur z_1 au-dessous de la surface du liquide, avec un manomètre à eau en parallèle. Une deuxième mesure est ensuite effectuée à une hauteur z_2 et l'écart $z_1 - z_2$ est connu avec précision grâce à une vis micrométrique. La densité de l'eau colorée utilisée dans le manomètre est mesurée au picnomètre avec précision. La pression est établie à la valeur minimum nécessaire pour détacher des bulles d'argon purifié dans le métal en fusion; les dénivellations correspondantes h_1 et h_2 sont lues sur le manomètre. Cette méthode différentielle permet d'éliminer l'influence de la tension superficielle.

Soit v_{H_2O} et v_M les volumes spécifiques de l'eau et du métal étudié. A l'équilibre nous avons, en appelant $h_2 - h_1 = \Delta h$ et $z_2 - z_1 = \Delta z$: $v_M = v_{H_2O} (\Delta z/\Delta h)$.

Deux corrections importantes doivent être faites :

— une correction due à la dilatation du tube de bullage, entre la température ambiante T_0 et la température de travail T. La hauteur d'immersion mesurée Δh_T vaut $\Delta h_{T_0}[1 + \alpha(T - T_0)]$ où α est le coefficient de dilatation moyen de l'alumine entre T et T_0, d'après Ebert et Tingwaldt ([2]);

— une correction due à l'immersion du tube de bullage. La surface du liquide varie d'une hauteur Δx telle que le volume du tube immergé est égal au volume du liquide déplacé :

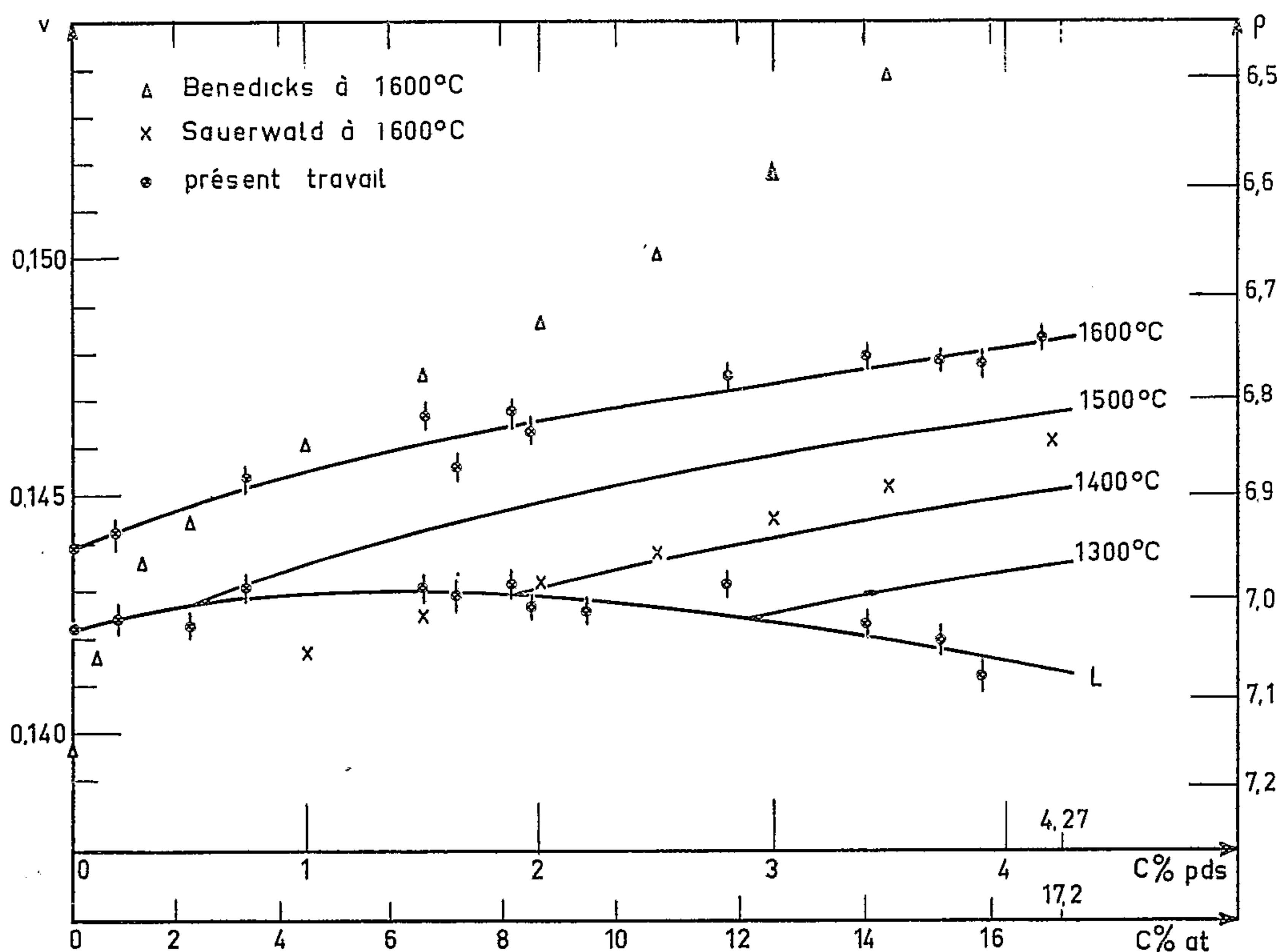
$$\Delta x = \Delta h_T \frac{r^2}{R^2 - r^2},$$

avec $2r$, diamètre extérieur du tube; $2R$, diamètre intérieur du creuset.

Le dispositif expérimental est le suivant :

On utilise un four dont l'élément chauffant est en molybdène et partagé en trois parties afin de pouvoir corriger le profil thermique à $\pm 2^\circ$ près, sur 10 cm à la hauteur du creuset. Un régulateur de température donne une stabilité de $\pm 1^\circ$ dans le temps ([3]). Le tube laboratoire, le creuset et le tube de bullage sont en alumine frittée et le gaz qui circule est de l'argon purifié. L'extrémité du tube qui plonge dans le métal est taillée en sifflet,

dont le biseau à 45° détermine un chemin préférentiel et empêche la remontée brutale du métal dans le tube quand la bulle se détache. La lecture de pression se fait sur une règle de précision graduée en millimètres, située juste derrière le manomètre, par l'intermédiaire de deux lunettes permettant les lectures à $\pm$ 0,05 mm. La vis micrométrique au pas de 1 mm possède un disque gradué en 100 parties égales, ce qui permet de lire le 1/100e de millimètre.



Courbes isothermes des volumes spécifiques des alliages Fer-Carbone

Fig. 1.

Le couple platine rhodié/platine servant à la mesure de la température du bain est normalement placé à 1 cm au-dessus de la surface, pour ne pas perturber la forme de celle-ci. Une correction est alors à faire entre la température lue et la température vraie du bain ; on la détermine en faisant pour chaque série d'expérience une lecture, couple immergé.

On vérifie la composition du mélange étudié en analysant globalement des prélèvements de 2 à 3 g pris à l'état liquide par aspiration dans un tube de silice de 2 mm environ de diamètre intérieur.

Des mesures préliminaires sur des liquides organiques et du mercure nous ont fixé la technique opératoire. Des mesures sur l'argent et sur

le cuivre ont permis de déterminer la précision que l'on peut obtenir et d'éprouver l'appareillage à température élevée (4). De nombreuses mesures sont faites à différentes températures sur du Fe-C préparé à partir de fer pur obtenu par fusion et coulée sous vide, dont la teneur totale en impuretés ne dépasse pas 0,05 %.

La figure 1 rassemble nos données expérimentales : les courbes isothermes de 1300 à 1600° C, représentant la variation du volume spécifique en fonction de la teneur en carbone exprimée en % poids et % atomique. Les résultats sont obtenus en traçant les droites de régression des volumes spécifiques en fonction des températures ; l'écart type de la valeur moyenne $\bar{v}$ est $\sigma_v = \pm 3.10^{-4}$, l'écart type de la pente de la droite de régression est $\sigma_{\partial v/\partial t} = \pm 2{,}5.10^{-6}$. Les mesures sont faites jusqu'au voisinage du liquidus représenté par la courbe L sur la figure 1. Sur le même graphique, on porte les valeurs du volume spécifique à 1600° C et à la température de solidification publiées par C. Benedicks (5) et F. Sauerwald (6).

Les mesures de C. Benedicks semblent entachées d'erreurs importantes dues à sa technique opératoire (contamination possible par les réfractaires et l'atmosphère du four; difficultés avec la mesure des niveaux de l'alliage liquide par contacts électriques).

Par contre, F. Sauerwald opérait par mesure de poussée d'Archimède directe et faisait intervenir dans ses calculs la tension superficielle, valeur très mal connue à cette époque. Ceci occasionne une erreur systématique d'environ 0,001 par défaut pour le volume spécifique en supposant que, pour son calcul de correction, il ait utilisé la valeur de 1200 dynes/cm considérée alors comme valable, au lieu de 1600 dynes/cm, ordre de grandeur vraisemblable pour ses alliages fer-carbone (7).

Compte tenu de ces corrections, on peut considérer l'accord avec les résultats de F. Sauerwald comme satisfaisant.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) L. H. van Vlack, *J. Metals*, 3, 1951, p. 251.
(2) H. Ebert et C. Tingwaldt, *Phys. Z.*, 37, 1936, p. 471.
(3) G. Urbain et G. Cavalier, *Mesures et Contrôle Industriel*, 248, 1958, p. 25.
(4) G. Urbain et L. D. Lucas, *Symposium de Teddington*, juin 1958.
(5) C. Benedicks, N. Ericsson et G. Ericson, *Archiv. Eisenh.*, 3, 1930, p. 473.
(6) E. Widawski et F. Sauerwald, *Z. anorg. allg. Chem.*, 192, 1930, p. 145.
(7) Valeur probable pour un fer pur de qualité courante; pour un fer très pur, cette valeur serait de l'ordre de 1 800 dynes/cm.

(*Département Chimie-Physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination de la chaleur de fusion d'un des constituants d'un mélange binaire à partir de la chaleur de fusion de l'autre, par mesure des pentes des deux liquidus au point d'eutexie.* Note de (*) MM. MAURICE DODÉ et RAOUL HAGÈGE, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode de calcul des chaleurs latentes de fusion à partir des diagrammes binaires d'équilibre liquide-solide a été proposée il y a quelques années par J. Bousquet et l'un de nous ([1]). La méthode repose sur l'hypothèse de la régularité de la solution dans un petit domaine autour de l'eutectique et comporte une intégration le long des liquidus, légèrement extrapolés en dessous de l'eutectique.

Nous présentons ci-dessous une méthode qui ne fait l'hypothèse de régularité que pour la solution eutectique elle-même et qui ne nécessite que la détermination des pentes des deux liquidus au point d'eutexie.

1. *Relation existant à l'eutectique entre les pentes des liquidus et les chaleurs de dissolution, dans le cas d'un mélange binaire sans miscibilité à l'état solide.* — Soit μ_1 le potentiel chimique d'un constituant 1 dans une solution; l'activité a_1 de ce constituant, rapportée à l'état standard liquide 1 pur (surfondu), à la même température, est définie par la relation

$$\mu_1 = \zeta_1^*(\mathrm{T}, p) + \mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,a_1 \tag{1}$$

dans laquelle $\zeta_1^*(\mathrm{T}, p)$, potentiel chimique du liquide 1 pur, ne dépend que de la température et de la pression. La dérivée partielle du potentiel chimique de ce corps 1 dans la solution, par rapport à son titre N_1 vaut donc

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\mathrm{N}_1}\right)_{\mathrm{T},p} = \mathrm{RT}\left(\frac{\partial\,\mathrm{Log}\,a_1}{\partial\mathrm{N}_1}\right)_{\mathrm{T},p}. \tag{2}$$

Si l'on désigne par $a_{1,s}$ l'activité du constituant 1 dans la solution saturée et par μ'_1 le potentiel chimique du corps 1 solide, la condition d'équilibre est, comme on le sait, donnée par la relation

$$\mu'_1 = \zeta'_1(\mathrm{T}, p) = \zeta_1^*(\mathrm{T}, p) + \mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,a_{1,s}, \tag{3}$$

laquelle est valable en tout point du liquidus.

Exprimant l'égalité des différentielles totales des deux membres de (3), on montre facilement que pour toute transformation effectuée à pression constante :

$$\left(\frac{\partial\,\mathrm{Log}\,a_{1,s}}{\partial\mathrm{N}_1}\right)_{\mathrm{T},p} d\mathrm{N}_1 = \frac{(s_1 - s_1'^0)\,d\mathrm{T}}{\mathrm{RT}} = \frac{(h_1 - h_1'^0)\,d\mathrm{T}}{\mathrm{RT}^2},$$

relations dans lesquelles s_1 et h_1 sont respectivement l'entropie et l'enthalpie spécifiques du corps 1 dans la solution et $s_1'^0$ et $h_1'^0$ ces mêmes grandeurs pour le solide pur.

Il en résulte que la dérivée partielle (2) est directement reliée à la chaleur de dissolution du corps 1 dans la solution saturée $L_{1,d} = h_1 - h_1'^0$ et à la pente du liquidus au point considéré T, N_1 :

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} a_{1,s}}{\partial N_1}\right)_{T,p} = \frac{L_{1,d}}{RT^2}\frac{dT}{dN_1}. \tag{4}$$

Appliquée à la solution eutectique ($N_1 = N_{1,e}$; $N_2 = N_{2,e}$; $T = T_e$), cette relation, qui n'est d'ailleurs nullement nouvelle, fournit les deux égalités

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} a_{1,s}}{\partial N_1}\right)_{T=T_e} = \frac{L_{1,d}}{RT_e^2}\frac{dT}{dN_1}, \qquad \left(\frac{\partial \operatorname{Log} a_{2,s}}{\partial N_2}\right)_{T=T_e} = \frac{L_{2,d}}{RT_e^2}\frac{dT}{dN_2}$$

et cela pour une même solution. En vertu de la relation de Gibbs-Duhem, elles ne sont pas indépendantes :

$$N_1\left(\frac{\partial \operatorname{Log} a_{1,s}}{\partial N_1}\right)_{T=T_e} = N_2\left(\frac{\partial \operatorname{Log} a_{2,s}}{\partial N_2}\right)_{T=T_e}.$$

Il en résulte que, à la température d'eutexie, les chaleurs de dissolution des deux constituants d'un mélange binaire sont reliées aux pentes α et β des liquidus par la relation rigoureuse et générale :

$$N_{1,e}L_{1,d}\alpha = N_{2,e}L_{2,d}\beta. \tag{5}$$

Ainsi, la seule mesure des pentes des liquidus au point d'eutexie permet de déterminer la chaleur de dissolution de l'un des constituants lorsque la chaleur de dissolution de l'autre est connue. Du point de vue des applications, il serait toutefois plus intéressant de disposer d'une relation entre les chaleurs de fusion des deux constituants.

2. *Relation approchée existant entre les pentes des liquidus à l'eutectique et les chaleurs de fusion des deux constituants.* — Soit h_1^0 l'enthalpie spécifique du liquide 1 pur; la chaleur de dissolution $L_{1,d} = h_1 - h_1'^0$ étant égale à la chaleur de fusion $L_1 = h_1^0 - h_1'^0$ augmentée de la chaleur de mélange :

$$L_{1,d} = L_1 + h_1 - h_1^0,$$

tout le problème revient à obtenir, à partir du diagramme binaire, une valeur tout au moins approchée de la chaleur de mélange $h_1 - h_1^0$. Or, pour les solutions régulières, la chaleur de mélange est connue dès que l'est l'activité. Alors, en effet, en désignant par γ_1 le coefficient d'activité du corps 1 dans la solution

$$\operatorname{Log}\gamma_1 = \frac{h_1 - h_1^0}{RT}.$$

Par ailleurs, partant de la relation (3), on montre aisément que si l'on néglige l'influence des chaleurs spécifiques, l'activité du corps 1 dans la solution saturée est donnée par l'expression

$$\operatorname{Log} a_1 = \operatorname{Log} N_1\gamma_1 = \frac{L_1}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right),$$

où T_1 est la température de fusion du corps 1 pur. D'où il résulte que, pour une solution régulière

$$(6) \qquad L_{1,d} = L_1 + RT \operatorname{Log} a_1 - RT \operatorname{Log} N_1 = L_1 \frac{T}{T_1} - RT \operatorname{Log} N_1.$$

Cette relation (6), appliquée aux constituants 1 et 2 au point d'eutexie, conduit à l'expression approchée

$$(7) \qquad \frac{N_{1,e}\,\alpha T_2}{N_{2,e}\,\beta T_1} = \frac{L_2 - RT_2 \operatorname{Log} N_{2,e}}{L_1 - RT_1 \operatorname{Log} N_{1,e}}$$

reliant les chaleurs de fusion aux pentes des liquidus à l'eutectique.

La précision qu'on peut en attendre va dépendre beaucoup de celle avec laquelle pourront être mesurées les pentes α et β, et cette dernière est fonction du nombre des points expérimentaux qui auront été déterminés au voisinage de l'eutectique.

Ainsi, le diagramme phénol-naphtalène [2] se prête bien à la détermination des pentes et la relation (7) se vérifie de façon remarquable; elle fournit en effet pour les chaleurs de fusion de ces deux composés, calculées à partir de la chaleur de fusion de l'autre, les valeurs respectives de 2 710 et 4 540 au lieu de 2 700 et 4 550 respectivement mesurées. Avec le système voisin phénol-benzène [2], au contraire, pour lequel on ne dispose que de peu de points expérimentaux au voisinage de l'eutectique, les résultats sont beaucoup moins bons : 2 230 et 3 550 respectivement, au lieu de 2 700 et 3 000 mesurées [3].

(*) Séance du 23 mars 1959.
(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 890.
(2) HATCHER et SKINOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1939.
(3) *Handbook of physics and chemistry*, 40e éd., p. 2315.

CATALYSE. — *Sur l'alcalinité des eaux de lavage du nickel de Raney* W_2. Note (*) de MM. René Heilmann et Yves Armand, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcalinité des eaux de lavage du nickel de Raney W_2, préparé par attaque d'un alliage Ni-Al par la soude, n'est pas due à une réaction du nickel sur l'eau, mais à l'hydroxyde de sodium qui prend naissance, lors des lavages, par hydrolyse de l'aluminate de sodium formé pendant l'attaque alcaline.

La méthode utilisée pour la préparation du catalyseur W_2 est celle de Mozingo [1].

La courbe 1 [pH $= f(n)$], n étant le nombre de lavages, a été tracée dans des conditions identiques à celles utilisées pour le catalyseur préparé par attaque acide d'un alliage Ni-Mg [*voir* la précédente Note [2]]: elle présente une nette décroissance jusqu'au 35e lavage pour se stabiliser ensuite à une valeur de pH voisine de 8,40.

Cette alcalinité peut être due aux hydroxydes de sodium, de nickel ou d'aluminium; pour trancher cette question, nous avons dosé le nickel et le sodium sur les eaux de lavage.

Le dosage du nickel a été effectué par la méthode colorimétrique à la diméthyglyoxime nickélique [3], en présence d'acide citrique pour complexer l'aluminium.

L'analyse du sodium a été réalisée par spectrophotométrie de flamme; l'aluminium et le nickel ne sont pas gênants.

Quant à l'aluminium, nous n'avons pu effectuer son dosage sur les eaux de lavage, sa teneur étant vraiment trop faible, ce qui s'explique par la très faible valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium : $s = 10^{-30}$ [4]; on en déduit que le pH d'une solution saturée de cet hydroxyde est égal à 6,64; par suite, l'aluminium ne peut avoir qu'une très faible influence sur l'alcalinité des eaux de lavage.

Par contre, un dosage de l'aluminium *sur le catalyseur lui-même* est possible; nous l'avons effectué, après élimination électrolytique du nickel sur cathode de mercure, par la méthode colorimétrique à l'oxine décrite par T. Moeller [5], mais en opérant à la longueur d'onde de 388,5 mμ qui correspond au maximum de l'absorption.

Résultat d'analyse d'un nickel de Raney après 35 lavages.

Poids de catalyseur (mg)	Ni.	Al.	Ni + Al.
1 300	1 126	55	1 181

Cette analyse montre que l'aluminium restant dans le catalyseur s'y trouve en totalité sous forme d'$Al(OH)_3$ provenant de l'hydrolyse de l'aluminate de sodium formé lors de l'attaque de l'alliage par la soude : en effet, la somme $Ni + Al(OH)_3$ (1284,5 mg) équivaut sensiblement au

poids de la prise d'essai, alors que la somme Ni + Al lui est bien inférieure.

D'autre part, nous reproduisons ci-dessous un tableau groupant une série de mesures effectuées *sur les eaux de lavage*; des concentrations C en Ni et en Na on déduit les pH dus à chacun des hydroxydes de ces métaux, en supposant que la dissociation est complète, condition réalisée pour les faibles concentrations dont il s'agit. Par exemple, pour le sodium :

Soit C_{Na} en mg/l; $[OH^-] = [Na^+] = \frac{C}{23} \cdot 10^{-3} = 10^{-x}$, $pH = 14 - x$.

N° du lavage.	C_{Na} (mg/l).	pH_{Na}.	C_{Ni} (γ/cm³).	pH_{Ni}.	pH mesurés.
5	7	10,48	0	Négligeable	10,30
25	0,55	9,38	0,004	7,1	8,9
35	0,027	8,07	0,014	7,68	8,5
55	0,007	7,48	0,02	7,83	8,42
65	0	Négligeable	0,04	8,14	8,40

De l'examen de ce tableau, il ressort les faits suivants :

1° L'alcalinité des premières eaux de lavage est due exclusivement à la soude provenant de l'hydrolyse de l'aluminate formé lors de l'attaque de l'alliage Ni-Al; en effet, le calcul du pH dû à l'hydroxyde de sodium fournit une valeur qui, jusqu'au 30e lavage environ, est supérieure au pH mesuré.

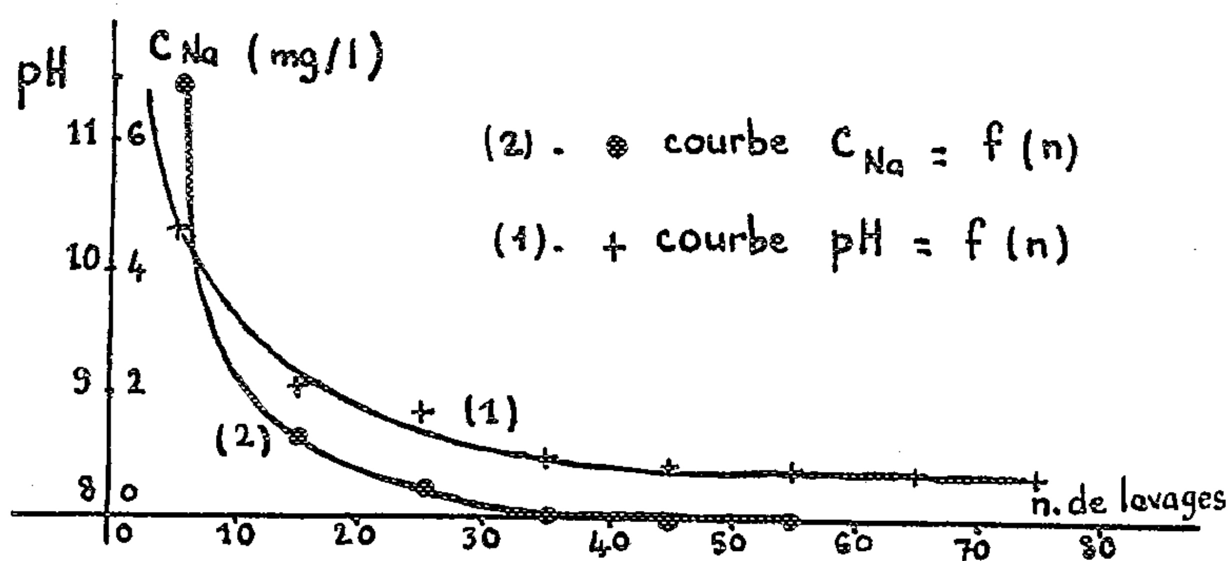


Fig. 1.

Cette anomalie apparente s'interprète par le fait qu'il subsiste de l'aluminate de sodium non dissocié, dont le sodium ne devrait pas entrer en ligne de compte pour le calcul des pH.

2° A partir du 35e lavage la presque totalité du sodium est éliminée et les pH calculés, relatifs à la soude, deviennent inférieurs aux pH mesurés; finalement l'influence du sodium devient nulle (55e lavage) et le pH de 8,40 est dû presque exclusivement à l'hydroxyde de nickel puisque, nous l'avons dit, l'influence de $Al(OH)_3$ peut être négligée.

Cependant, la réaction du nickel sur l'eau est lente et incomplète puisque le pH de 10,45 d'une solution saturée de $Ni(OH)_2$ [*cf.* Note précédente [2]] est loin d'être atteint.

De plus, elle n'est pas à prendre en considération pour un catalyseur normal, lavé une trentaine de fois seulement.

3° L'élimination des dernières traces de sodium retenues dans le catalyseur est très longue comme le montre la courbe 2 [$C_{Na} = f(n)$].

Ce phénomène s'explique facilement par la présence du gel colloïdal d'hydroxyde d'aluminium dans les interstices du réseau métallique; cet hydroxyde, dont les propriétés absorbantes sont bien connues, retient l'aluminate de sodium et empêche un bon contact avec les eaux de lavage, si bien que le sodium s'élimine très lentement.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) *Org. Syntheses*, 21, 1941, p. 15.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959 (à paraître).

(3) *Cf.* CHARLOT, *Dosages colorimétriques*, Masson, Paris.

(4) KORENMAHN, FRUM et KUDINOVA, *Chemical Abstracts*, 48, 1954, p. 12516.

(5) T. MOELLER, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 15, 1943, p. 346.

CATALYSE. — *Influence des conditions expérimentales sur la part homogène de l'oxydation hétéro-homogène du méthane en présence de platine incandescent.* Note (*) de MM. **Pierre Dévoré**, **Charles Eyraud** et **Marcel Prettre**, présentée par M. René Perrin.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré qu'une méthode calorimétrique simple permet, non seulement de confirmer qu'une réaction homogène vient s'ajouter à la réaction hétérogène dans les combustions catalytiques sur platine incandescent, mais également de définir avec précision, sinon la part homogène de cette catalyse hétéro-homogène, du moins sa limite inférieure. La quantité de chaleur cédée au catalyseur par l'oxydation que fournit notre méthode calorimétrique, concerne évidemment la totalité du combustible brûlé au contact même du métal et une fraction très limitée de ce qui s'oxyde au-delà. Nos premières mesures ont été précisées en apportant aux températures repérées par pyrométrie optique les corrections qu'entraîne le pouvoir émissif du platine. Elles ont été également étendues aux températures plus modérées en substituant un couple thermoélectrique au micropyromètre optique employé au-dessus de 1100° C. Il nous a été alors possible d'examiner l'influence des conditions expérimentales sur l'importance de la part homogène de la réaction globale.

Les résultats résumés dans la présente Note concernent le cas de systèmes réactionnels constitués de méthane, d'oxygène et d'azote renfermant toujours un excès de comburant. Le rôle de chaque paramètre a été défini par rapport au comportement d'un système de référence constitué par un mélange à 3 % de méthane et 97 % d'air envoyé au débit de 10 l/h sur un ruban de platine spectroscopiquement pur mesurant $10 \times 2 \times 0{,}02$ mm. Pour ce mélange, la combustion cesse d'être purement hétérogène vers 1100° C mais, jusqu'à 1350° environ, la part homogène ne croît que très lentement jusqu'à atteindre 8 % de l'oxydation globale qui consomme pour sa part de 42 à 48 % du méthane mis en jeu. L'importance de la réaction homogène augmente ensuite bien plus vite et à 1560° représente 57 % de l'évolution. Elle cesse à peu près complètement de croître au-delà de 1600°. A cette température, réaction homogène et processus d'interface consomment 78 % du méthane. Ce taux relativement bas d'oxydation est dû aux dispositions qu'imposent à la chambre catalytique les servitudes de la méthode calorimétrique.

Une baisse du débit horaire de 10 à 4 l du même mélange à 3 % de méthane a pour effet de faire apparaître dès 1200° une réaction homogène relativement importante représentant 28 % de la réaction globale qui est elle-même plus intense d'environ 50 %. Cette part homogène de la combustion croît rapidement entre 1300 et 1450°, donc à température moins élevée

qu'avec un débit plus fort, et n'augmente plus ensuite que très lentement. A 1600° et au-delà, le débit n'a plus d'influence sur la part homogène qui se stabilise aux alentours de 58 %.

Une diminution de 3 à 1,5 % de la concentration du méthane n'a aucune influence sur la part homogène de la réaction jusqu'à 1530°. Mais, à partir de cette température, la part homogène cesse de croître et se maintient à la valeur limite de 43 % au lieu de 58 % pour le mélange plus riche. Par contre, une diminution de l'excès d'oxygène provoquée par la substitution, dans le mélange à 3 % de méthane, de la moitié de l'air par de l'azote, a sensiblement les mêmes effets que l'abaissement du débit.

Il ressort donc de ces expériences que la diminution de la quantité d'oxygène (baisse du débit ou dilution par l'azote) favorise la part homogène de la réaction en lui permettant de prendre de l'importance à température moins élevée. Cette action ne s'observe toutefois qu'en dessous de 1500 à 1600°. Au contraire, un abaissement de la quantité de méthane n'apporte aux mêmes températures pas plus de modifications sensibles à la réaction globale qu'à sa part homogène.

En substituant au ruban de platine un fil de même longueur et d'un diamètre de 0,012 mm, la surface catalytique se trouve réduite au dixième environ de celle mise en jeu dans les expériences antérieures. Cela entraîne naturellement une baisse importante du taux de combustion du méthane. Mais, aux températures de 1200 à 1400°, la part homogène croît assez vite de 6 à 25 % pour ne plus augmenter beaucoup au-delà. De ce fait à 1600°, c'est en présence du ruban que la réaction homogène est de beaucoup la plus forte, 58 % contre 28 %. Enfin le remplacement de ce fil de platine pur par des fils de mêmes dimensions en alliages Pt-Rh et Pt-Ir diminue aux mêmes températures l'importance de la réaction homogène.

Le développement de processus homogènes de combustion au-delà de la surface catalytique ne peut être attribué qu'à l'une des deux causes suivantes. Il est plausible d'admettre avec Poliakov ([2]) qu'une réaction en chaînes est engendrée en phase gazeuse par des individualités actives, atomes ou radicaux libres, susceptibles de se désorber de la surface catalytique sans recombinaison préalable. Mais il est également connu que le platine s'évapore dans les conditions où il est utilisé comme catalyseur sous forme de fils, rubans ou toiles. Bussière, Domanski et deux d'entre nous ([3]) ont montré que cette volatilisation du platine est, à une température pyrométrique donnée, plus importante quand le platine catalyse une oxydation que lorsqu'il est plongé dans un courant de mélange gazeux non combustible. Il est donc tout aussi plausible *a priori* d'envisager l'action, au-delà de la surface métallique, des produits d'évaporation du platine.

Dans cette seconde hypothèse, toute variation d'un paramètre entraînant une augmentation de la part homogène de la réaction devrait avoir également pour conséquence de favoriser la volatilisation du platine.

L'argument le plus démonstratif à l'encontre de cette interprétation est l'effet favorable sur la part homogène de la combustion en dessous de 1450° d'une très forte diminution de la surface catalytique. L'hypothèse d'une réaction en chaînes semble donc plus aisément conciliable avec la plupart des observations résumées dans la présente Note. Mais il se peut que les deux mécanismes envisagés interviennent tour à tour et, dans certains cas, simultanément. Aux températures comprises entre 1100 et 1400 ou 1500°, les accroissements observés de la fraction homogène de l'oxydation sont le fait de paramètres ne paraissant pas capables d'augmenter dans les mêmes proportions la volatilisation du platine, du reste très modérée à ces températures. Par contre, aux températures plus élevées où l'évaporation du platine est bien plus forte, l'oxydation en phase homogène peut très probablement être accrue par l'action des produits d'évaporation constituant un aérosol catalytique dans le mélange réactionnel chaud environnant le fil ou le ruban de platine. Aussi, avant de se prononcer définitivement, importe-t-il de compléter les résultats actuels par une étude de l'influence des mêmes paramètres sur l'évaporation du platine durant son emploi en catalyse. La méthode basée sur l'emploi de ^{197}Pt développée par Bussière, Domanski et deux d'entre nous (³) doit apporter ces précisions indispensables.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1200.

(²) *Usp. Khim*, 17, 1948, p. 351.

(³) P. BUSSIÈRE, B. DOMANSKI, C. EYRAUD et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1870.

MACROMOLÉCULES. — *Structure cristalline et structure moléculaire des polyéthylènes.* Note de M. CLAUDE SELLA, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Étude par diffraction des rayons X, des relations entre la structure moléculaire, les paramètres de la maille cristalline et l'indice de cristallinité des polyéthylènes.

Nos travaux précédents [1] par microscopie et diffraction électroniques et par diffraction des rayons X aux petits angles ont montré que le modèle jusqu'ici classique [2] supposant une succession de domaines alternativement cristallins et amorphes dans les faisceaux de macromolécules ne s'applique pas aux polyéthylènes, dont les édifices cristallins sont formés par des empilements réguliers d'unités monocristallines (micelles, lamelles, etc.) de dimensions variables avec la structure moléculaire et l'histoire thermique et mécanique du polymère. Le présent travail, basé sur l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles, a pour objet d'établir des relations précises entre la structure moléculaire, les paramètres de la maille cristalline et l'indice de cristallinité.

Pour un polythène donné, les valeurs des paramètres et de la cristallinité dépendent fortement de son histoire thermique et mécanique. Elles ne sont vraiment caractéristiques et reproductibles que si le polymère a atteint un état d'équilibre stable et a été soumis pour cela à un recuit total suivi d'un refroidissement très lent. Les diagrammes X sont alors enregistrés à différentes températures (entre 15 et 200°), d'une part, au moyen d'une chambre photographique sous vide utilisée par transmission en rayonnement monochromatique focalisé (Cu $K\alpha_1$), d'autre part, au moyen d'un diffractomètre à compteur permettant, en rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ (Cu ou Co), de réaliser indifféremment les montages par réflexion ou par transmission. La méthode par réflexion ne peut s'appliquer qu'aux produits en poudre; les polymères massifs ont en effet une structure superficielle très orientée qui perturbe considérablement la distribution des intensités diffractées. De plus, en raison du faible coefficient massique d'absorption de l'échantillon, elle ne permet pas une mesure précise des paramètres sans des corrections longues et incertaines. La méthode par transmission permet, par contre, des mesures très précises grâce à un étalonnage de l'échantillon (en forme de plaquette) au moyen d'aluminium en poudre ou en feuille recouvrant les deux faces. En outre, les intensités ainsi enregistrées sont plus fidèles et plus représentatives de la structure vraie du polymère massif. Elles permettent un calcul précis de l'indice de cristallinité défini par Matthews [3]. Le calcul des coefficients de correction, dont le détail sera publié ultérieurement, a été fait en tenant compte des positions précises des raies et des variations

avec θ des facteurs de structure atomique, de polarisation, de Lorentz, d'absorption, de géométrie et d'un facteur d'agitation moléculaire du type Debye-Waller, déterminé expérimentalement et reliant, en fonction de la température et de la structure moléculaire les pouvoirs diffusants réel et théorique de chaque CH_2.

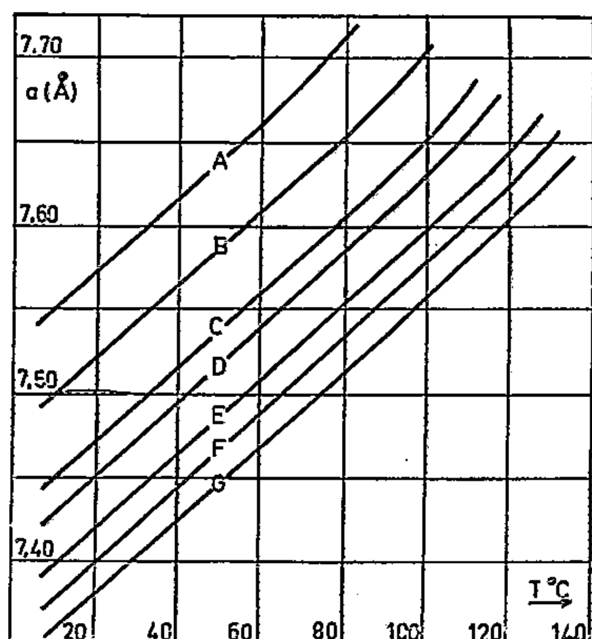


Fig. 1.

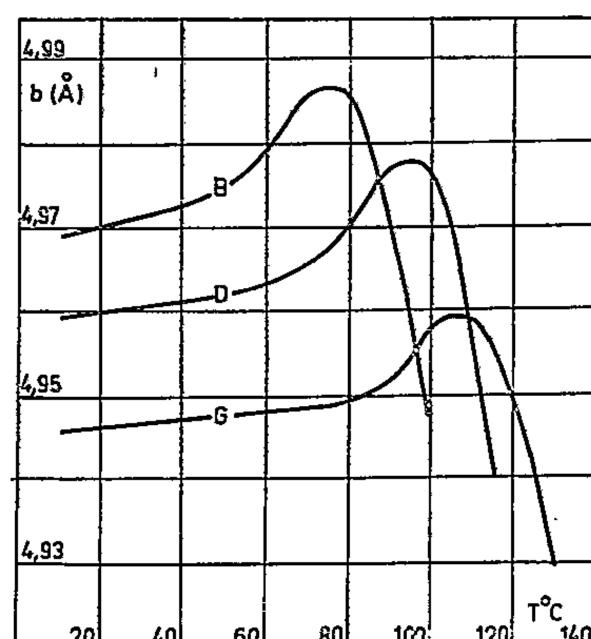


Fig. 2.

Résultats. — La structure moléculaire des échantillons est décrite dans le tableau ci-dessous :

			CH₃ pour 1000 C		C = C pour 1000 C.				
N°.	Grade.	M.10⁻³.	T.	L.	Total.	α-β-γ.	*d*.	F.	C%.
A.....	100 000	2,0	30	30	3	60-25-15	0,873	80	23
B.....	2 000	5,6	20	25	2	65-20-15	0,908	104	48
C.....	7	23	4	16	0,5	70-10-20	0,912	110	56
D.....	0,9	35	2	8	0,2	–	0,928	116	62
E.....	2	40	4	3	0,9	20-40-40	0,95	129	77
F.....	–	1 000	2	1	0,6	30-20-50	0,95	136	75
G.....	0,55	70	1	1	1,5	5- 5-90	0,965	134	88

Polyéthylènes haute pression (A, B, C, D), Ziegler (E, F), Phillips (G).
M, masse moléculaire moyenne en nombre;
T, nombre de groupes méthyl terminaux pour 1 000 C;
L, » » » sur branches méthyl ou éthyl pour 1 000 C;
C = C total, nombre total de doubles liaisons pour 1 000 C;
α %, pourcentage de liaisons latérales (vinylidènes);
β » » vinyliques substituées (trans-internes);
γ » » vinyliques terminales;
d, densité à 20°C (après recuit total et dégazage sous vide);
F(°C), point de fusion; C %, cristallinité à 20° après recuit total.

Les figures 1 et 2 indiquent les variations avec la température des paramètres *a* et *b* (*c* reste constant). On peut en déduire les coefficients de dilatation linéaires suivant les axes *a*, *b*, *c*, ainsi que le coefficient de dilatation cubique. L'étude en fonction de la température de la distance de Bragg *d* relative au halo amorphe principal (*fig.* 3) montre que les phases cristalline et amorphe *sont loin d'être indépendantes*. Jusqu'à 70-110° suivant les échantillons (point de ramollissement), le coefficient de dila-

tation linéaire de la phase amorphe est le même que celui du cristal ($\alpha_{crist} = 1.10^{-4}$). Il augmente alors fortement pour atteindre après fusion une valeur constante caractéristique de la phase liquide ($\alpha_{liq} = 3{,}2.10^{-4}$). Les méthodes dilatométriques et calorimétriques de mesure de la cristallinité basées sur des hypothèses d'additivité et d'extrapolation des

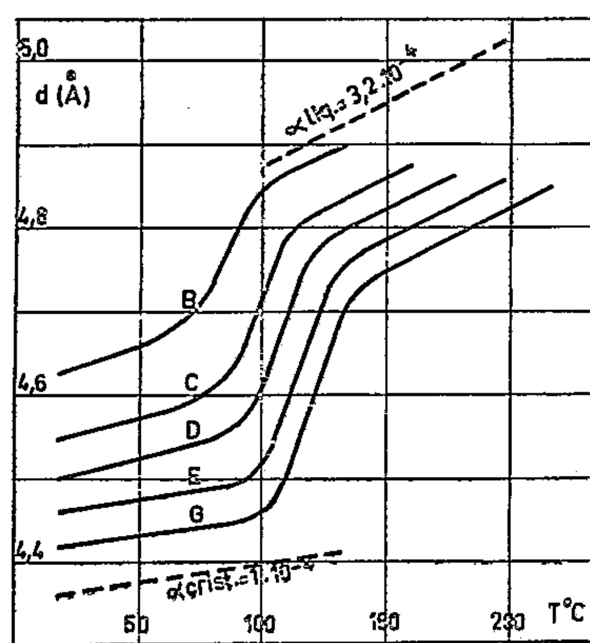


Fig. 3.

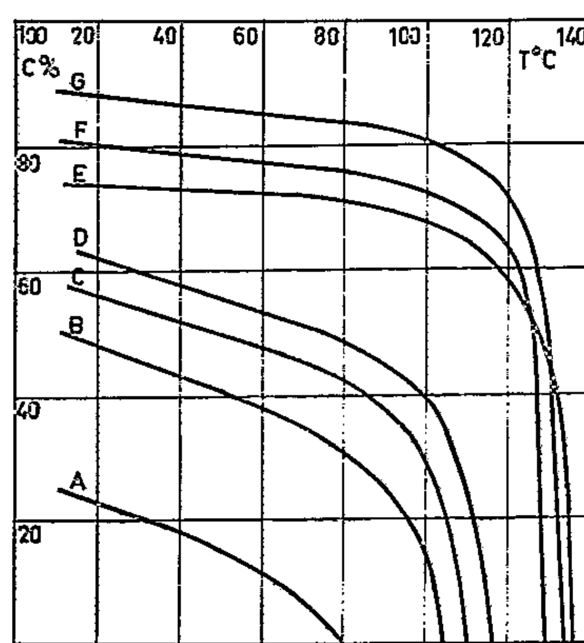


Fig. 4.

propriétés des deux phases supposées indépendantes sont donc à reconsidérer. La figure 4 indique les variations de la cristallinité avec la température. Les relations ainsi établies entre la structure moléculaire et la structure cristalline sont confirmées par l'étude des polyéthylènes fractionnés, par celle de mélanges synthétiques de polythènes de structures moléculaires différentes, ainsi que par celle de polythènes modifiés par greffage, oxydation, dégradation, irradiation, etc.

(1) C. Sella, *Symp. Int. Chim. Macromol.*, Prague, com. nº 173, septembre 1957; *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 410 et 1819.

(2) *Voir*, par exemple : Hess et Kiessig, *Koll. Z.*, 130, 1953, p. 10.

(3) Matthews, Peiser et Richards, *Acta. Cryst.*, 2, 1949, p. 85.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure α de la poly-DL-phénylalanine en solution. Étude de la transformation hélice-chaîne statistique.* Note (*) de MM. **Charles Lapp** et **Jean Marchal**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Le comportement de bâtonnet des macromolécules de poly-DL-phénylalanine mis en évidence dans les solutions chloroformiques est attribué à une structure α en hélice. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la transition hélice-chaîne statistique dans les mélanges $CHCl_3$ + $CHCl_2$—COOH.

L'étude de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque de la poly-DL-phénylalanine en solution dans le chloroforme ($CHCl_3$) + 0,5 % de formamide ($HCONH_2$) a montré que ce polypeptide a un comportement de bâtonnet compatible avec le modèle en hélice α de L. Pauling et R. B. Corey [1]. Nous avons poursuivi ce travail en étudiant les solutions de poly-DL-phénylalanine dans les mélanges de quantités croissantes d'acide dichloracétique ($CHCl_2$—COOH) dans $CHCl_3$.

L'étude de la spectrographie infrarouge montre, jusqu'à 3 % de $CHCl_2$—COOH, l'existence de la fréquence 1675 cm^{-1} du groupe >C=O qui caractérise la présence de liaisons H (C=O...H—N) intramoléculaires de type α [2]. Pour les concentrations en $CHCl_2$—COOH supérieures à 3 %, apparaît une nouvelle bande d'absorption de >C=O entourant la fréquence 1645 cm^{-1} qui caractérise la présence de liaisons H intermoléculaires de type β [3]. L'importance de cette bande augmente entre 3 et 10 % de $CHCl_2$—COOH pendant que la bande α à 1675 cm^{-1} tend à disparaître progressivement. Sa fréquence reste stable jusqu'à environ 30 % de $CHCl_2$—COOH, puis subit un déplacement rapide vers les basses fréquences pour atteindre une limite vers 1630 cm^{-1}.

Les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ déterminées dans le mélange $CHCl_3$ + 0,5 % $CHCl_2$—COOH ne sont pas différentes de celles qui avaient été mesurées dans $CHCl_3$ + 0,5 % $HCONH_2$ (*voir* tableau II). Ce résultat confirme l'identité de structure du polypeptide dans les deux cas. Lorsque la proportion de $CHCl_2$—COOH augmente, $[\eta]$ garde d'abord une valeur sensiblement constante (*voir* tableau I). Entre 25

Tableau I.

Fraction 4	% ADC.....	0,5	6	20	30	40	60
M = 56 000	$[\eta]$.........	0,33	0,33	0,34	0,415	0,44	0,44
Fraction 8	% ADC.....	0,5	10	20	25	40	60
M = 106 000	$[\eta]$.........	0,95	0,94	0,83	0,67	0,655	0,65

et 30 % de $CHCl_2$—COOH, $[\eta]$ varie brutalement pour atteindre une nouvelle valeur constante vers 30 % de $CHCl_2$—COOH. Les mesures ne pouvant être réalisées en solution dans $CHCl_2$—COOH pur où les frac-

tions de masse moléculaire M supérieure à 70 000 ne sont pas solubles, nous nous sommes limités à une concentration maximale de 60 % en $CHCl_2$—COOH.

Nous avons déterminé ensuite la loi de variation de $[\eta]$ en fonction de M dans le mélange $CHCl_3$ + 60 % $CHCl_2$—COOH. Les valeurs de $[\eta]$, mesurées pour 10 fractions, figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

Fraction.	M.	$[\eta]$ $CHCl_3$+0,5 % FMM +0,5 % ADC.	$[\eta]$ $CHCl_3$+60 % ADC.
1	22 000	0,11	0,29
2	35 000	0,18	0,38
3	48 000	0,29	0,43
4	56 000	0,33	0,44
5	68 000	0,48	0,53
6	73 000	0,55	0,60
7	90 000	0,73	0,64
8	106 000	0,95	0,65
9	129 000	1,30	-
10	140 000	1,50	0,80

On obtient la relation $[\eta] = kM^{0,53}$ qui met en évidence un comportement macromoléculaire de chaîne statistique.

La disparition de la rigidité macromoléculaire dans



$$CHCl_3 + 60\% \; CHCl_2—COOH$$

montre que les liaisons H intramoléculaires responsables de la structure α en bâtonnet ont été rompues par $CHCl_2$—COOH. La fréquence 1630 cm^{-1} du groupe >CO mesurée dans ces conditions correspond donc à la chaîne statistique.

Discussion. — 1° L'examen des spectres infrarouges montre que l'apparition de la bande β du groupe >CO à 1645 cm^{-1}, déjà sensible à 3 % de $CHCl_2COOH$, ne se traduit pas par une variation notable de $[\eta]$ tant que la concentration en $CHCl_2$—COOH n'atteint pas 20 %. La formation d'associations intermoléculaires par liaison H de type β est mise en évidence entre 3 et 20 % de $CHCl_2$—COOH par les mesures de la répartition angulaire de la lumière diffusée qui donnent M. On trouve, par exemple, les valeurs 3 700 000 et 130 000 au lieu de 110 000 et 96 000 pour deux fractions en solution, dans $CHCl_3$ + 20 % $CHCl_2$—COOH.

2° Par contre, la concentration en $CHCl_2$—COOH pour laquelle devient sensible le déplacement de la bande β de >CO vers les basses fréquences, coïncide avec la variation brutale de la viscosité intrinsèque, et avec la disparition des agrégats mise en évidence par les études de diffusion de la lumière.

3° Les valeurs de M mesurées par diffusion de la lumière dans

$$CHCl_3 + 0{,}5\% \ HCONH_2, \quad CHCl_3 + 0{,}5\% \ CHCl_2-COOH$$

et

$$CHCl_3 + 60\% \ CHCl_2-COOH$$

étant identiques, aux erreurs d'expérience près, il semble bien que l'addition de $CHCl_2$—COOH ne produit pas de dégradation sensible des macromolécules, que le changement de structure n'affecte pas non plus la masse moléculaire, et que les agrégats sont dissociés dans les deux mélanges $CHCl_3 + CHCl_2$—COOH considérés.

Ceci vérifie notre hypothèse selon laquelle la fréquence 1630 cm^{-1} de la bande $>$CO caractérise la rupture des liaisons H inter- et intramoléculaires et la formation des chaînes statistiques par solvatation des groupements peptidiques par des molécules d'acide dichloracétique.

4° Le comportement de la poly-DL-phénylalanine rappelle celui du poly-L-γ-glutamate de benzyle étudié par P. Doty dans les mêmes conditions [4]. Dans les deux cas, $CHCl_2$—COOH transforme les bâtonnets en chaînes statistiques, ce qui confirme l'étroite analogie de structure mise en évidence par la viscosité [5] et l'absorption diélectrique [6] [7] des solutions dans $CHCl_3$ + 0,5 % $HCONH_2$.

Cependant, la concentration en $CHCl_2$—COOH pour laquelle les hélices sont transformées en chaînes statistiques se situe vers 30 % pour la poly-DL-phénylalanine au lieu de 80 % pour le poly-L-γ-glutamate de benzyle. Pour le poly-L-γ-glutamate de benzyle, cette transformation est directe et réversible [4]. Au contraire, pour la poly-DL-phénylalanine, la même transformation n'est pas totalement réversible : elle est accompagnée par la formation de liaisons intermoléculaires de type β.

Ainsi, la stabilité de l'hélice de la poly-DL-phénylalanine est moins grande que celle du poly-L-γ-glutamate de benzyle. Cela peut être dû à l'enchaînement de motifs monomères D et L différents.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 37, 1951, p. 241.
(2) E. J. Ambrose et A. Elliott, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 47.
(3) A. Elliott, *Proc. Roy. Soc.*, A 221, 1953, p. 104.
(4) P. Doty, *Czechoslovak Chem.*, Communications, 22, 1957, p. 5.
(5) Ch. Lapp et J. Marchal, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 86.
(6) J. Marchal, Ch. Lapp et G. Spach, 7e *Colloque Ampère*, Paris, 10-12 juillet 1958; *Arch. des Sciences*, 11, 1958, p. 96 (fasc. spéc.).
(7) E. Marchal et J. Marchal, 8e *Colloque Ampère*, Londres, 1er-3 avril 1959; *Arch. des Sciences*, 12, 1959 (fasc. spéc.) (sous presse).

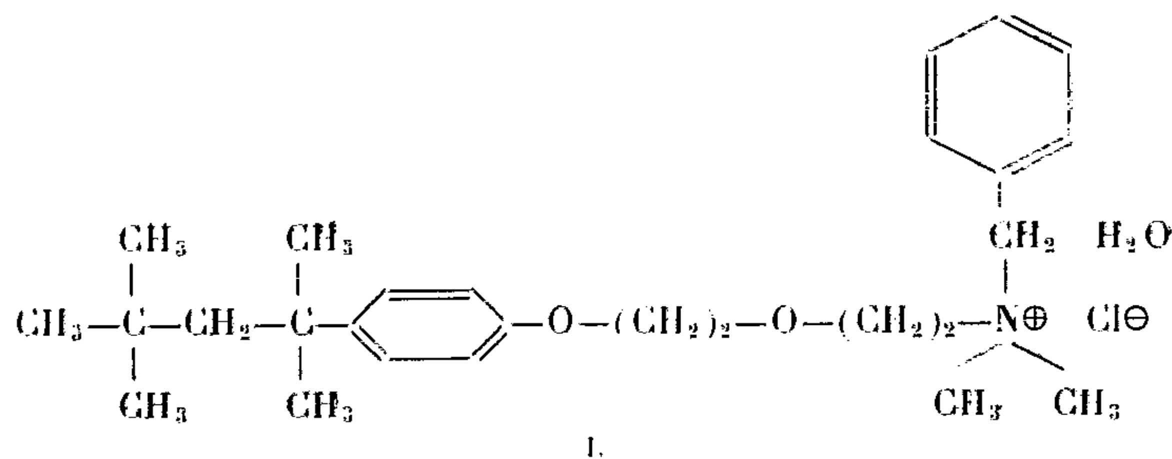
CHIMIE ORGANIQUE. — *La O-méthylhéparine.* Note de MM. LÉON VELLUZ, GÉRARD NOMINÉ et DANIEL BERTIN, transmise par M. Charles Dufraisse.

O-méthylation de l'héparine par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, en mettant en œuvre une combinaison formée avec un ammonium à longue chaîne et soluble dans les solvants organiques.

L'insolubilité complète de l'héparine dans les solvants organiques et la facilité de migration ou de départ de ses restes sulfuriques font obstacle à la perméthylation du polysaccharide. La O-méthylhéparine n'est donc pas encore décrite malgré son intérêt reconnu dans les études de structure.

Le caractère original de nos résultats vient de l'emploi d'un sel héparinique soluble dans plusieurs solvants anhydres, voire non polaires. Ce fait autorisant d'emblée la réaction sur l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent, selon Purdie et Irvine [1], nous avons ainsi obtenu la O-méthylhéparine, avec un rendement voisin de 50 %.

a. Nous avons trouvé [2] que l'acide héparinique fournissait avec un ammonium à longue chaîne, déjà décrit sous le nom d'*hyamine* 1622, I [3], une combinaison neutre dans le rapport de 1 à 15 par motif octacyclique, c'est-à-dire par salification de toutes les fonctions acides (7 sulfuriques, 4 sulfamiques et 4 carboxyliques). Le sel obtenu est insoluble dans l'eau (10^{-5}), très soluble dans de nombreux solvants et, en particulier, dans le mélange acétonique propre à une méthylation des hydroxyles.



Chlorure de N-benzyl N.N-diméthyl N-(p-1.1.3.3-tétraméthylbutylphénoxyéthoxyéthyl) ammonium.

On obtient la combinaison par simple mélange des composants dissous dans l'eau. Le rendement est quantitatif. La teneur du sel en acide héparinique est de 27,8 % (théorie 26,4).

b. L'héparinate d'hyamine, dissous en acétone, est traité par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent, à température ordinaire. La méthylation intéresse ainsi toutes les fonctions hydroxylées du polysaccharide et ses groupes carboxyliques. On sépare l'*ester méthylique* de la O-*méthylhéparine*.

On dissout 2 g d'héparinate d'hyamine dans un mélange de 33 ml d'acétone anhydre et 10 ml d'iodure de méthyle. On ajoute 15 g d'oxyde d'argent sec et agite pendant deux jours à 15°. Après filtration et distillation à sec, le résidu est repris dans 25 ml de butanol saturé d'eau. On filtre et extrait par quatre portions de 2 cm³ d'acétate de potassium à 20 %. L'extrait salin est finalement précipité par 10 vol d'éthanol. Le rendement est de 0,45 g (66 %), $[\alpha]_D + 14^\circ$ ($c = 1$ %, eau).

Analyse : $C_{61}H_{91}O_{73}N_4S_{11}K_{11} = 2\,831$, calculé %, C 25,87; H 3,24; N 1,99; S 12,46; OCH_3 14,25; trouvé %, C 25,6; H 3,4; N 1,9; S 12,3; OCH_3 14,0; cendres sulfuriques : 33,3 % (théorie : 33,85).

Après libération des groupes carboxyliques par une saponification ménagée, à 0°, suivie des traitements usuels, on obtient finalement le sel potassique neutre de la O-méthylhéparine, $[\alpha]_D + 17^\circ$ ($c = 1$ %, eau).

Dans le cadre de nos recherches précédentes sur les héparides ([4]), ([5]), nous poursuivons l'étude des produits d'hydrolyse acide de la O-méthylhéparine.

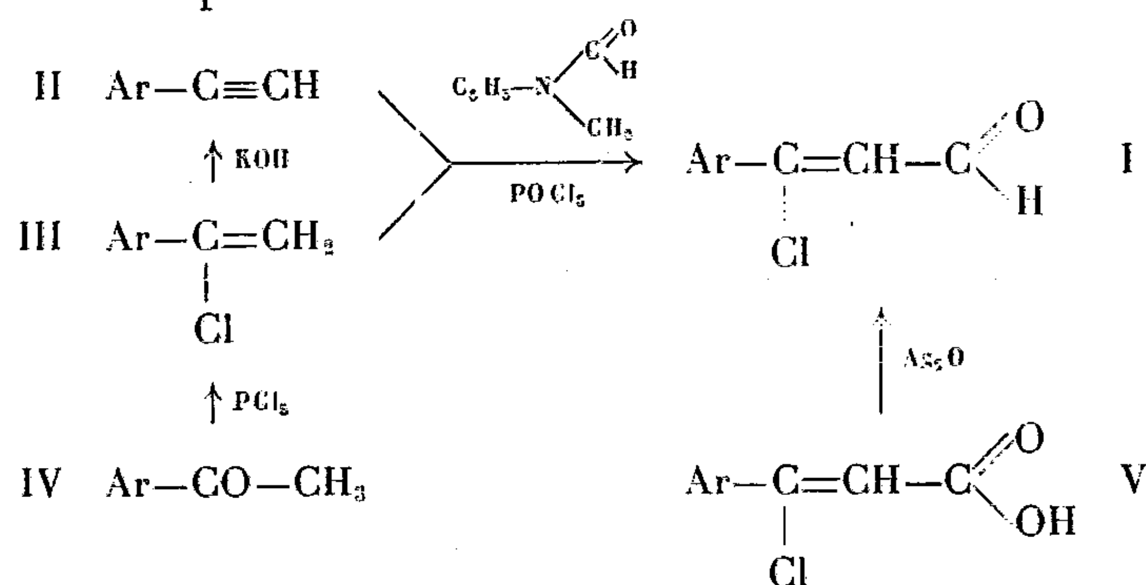
(1) Th. Purdie et J. C. Irvine, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 1021.
(2) L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959 (sous presse).
(3) Rohm et Haas (U. S. A.).
(4) L. Velluz, G. Nominé et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1521.
(5) L. Velluz, C. Plotka et G. Nominé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2203.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chloro-1 aryl-1 propénals-3*. Note de MM. YEN VO QUANG, PAUL CADIOT et ANTOINE WILLEMART, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les chloro-1 aryl-1 propénals-3 ont été préparés par réaction de Vilsmeyer, soit à partir d'arylacétylènes, soit à partir d'α-chlorostyrolènes. Le degré de généralité de cette réaction a été étudié. L'oxydation par l'oxyde d'argent des aldéhydes précédents conduit aux acides chloro-1 aryl-1 propène oïques-3 correspondants.

La réaction de Vilsmeyer [1], [2] appliquée aux arylacétylènes II fournit non pas les aldéhydes aryles propioliques comme il était logique de l'attendre mais les chloro-1 aryl-1 propénals I dont le seul représentant décrit à notre connaissance est le chloro-1 phényl-1 propénal [3].

Devant ces résultats nous avons pensé que les α-chlorostyrolènes III pourraient constituer une matière de départ. La réaction de Vilsmeyer sur ces composés III fournit effectivement les aldéhydes I; ce mode de synthèse a en outre l'avantage de fixer sans ambiguïté la position du chlore dans les composés I.



Les α-chlorostyrolènes sont aisément préparés à partir des acétophénones IV par action du pentachlorure de phosphore [4]. Le mode opératoire le plus satisfaisant consiste à mélanger les réactifs à froid, laisser réagir une demi-heure et distiller ensuite le produit formé sous pression réduite.

Les chloro-1 aryl-1 propénals-3 I sont obtenus avec les meilleurs rendements en mélangeant à froid (— 10°) en proportions équimoléculaires la N-méthylformanilide, l'oxychlorure de phosphore et l'un des composés II ou III. Après un repos de 15 à 20 h en laissant revenir lentement à température ambiante, le mélange est hydrolysé et les aldéhydes III extraits par les méthodes habituelles.

Solvant.	Conditions de réaction.		Rdt (%).
Éther	2 h vers —12°	15 h vers 0°	0
Benzène	5 mn » —12	15 h » 0	5,5
	5 » » +17	1 h » 75	5,5
Sans solvant	5 » » +17	1 h » 75	21
	5 » » — 2	15 h entre 0 et 10°	39

Nous avons constaté que l'utilisation d'un solvant, ou l'emploi d'une température de réaction plus élevée, provoque des baisses de rendement souvent très importantes, comme le montrent les chiffres ci-dessous relatifs à la transformation du phénylacétylène en chloro-1 phényl-1 propénal-3.

Le remplacement de la N-méthylformanilide par le diméthylformamide provoque également une baisse de rendement.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons quelques-uns des corps obtenus :

	Styrolènes III.		Aldéhydes I.				Acides V.	
	Rdt % à partir des acéto-phénones IV.		Rdt % à partir des					
Ar.		Ébullition (°C).	acéty-léniques II.	chloro-styrolènes III.	Cons-tantes (°C).	Phényl-hydrazone F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
C_6H_5............	64	$É_{15}$ 78- 82 (A)	39	45	$É_{13}$ 128 (B)	150	56	143 (C)
p-Br—C_6H_4......	77	$É_{13}$ 122-125	41	24	F 102	157	68	173
p-CH_3O—C_6H_4...	35	$É_{13}$ 118-130	67	51	F 60	158	47	166

(A) $É_9$ 64° (4); (B) $É_{16}$ 125° (5); (C) F 143 et 132°,5 (5), (6), (7).

Les acétyléniques II paraissent donner des rendements supérieurs, mais, du fait de la difficulté de leur préparation, la transformation directe des chlorostyrolènes II constitue une méthode plus pratique et moins onéreuse.

Comme il était possible de s'y attendre pour cette réaction de type électrophile, nous avons constaté que ces transformations sont favorisées par la présence en para dans les noyaux aryles des groupes à effet + E (— OCH_3) alors que certains groupes à effet — E (— NO_2) peuvent totalement l'empêcher.

Nous n'avons pas manqué d'essayer, sans résultats toutefois, cette synthèse avec les acétyléniques aliphatiques (hexyne, pentyne), qui sont retrouvés non transformés en fin d'expérience. Cette réaction ne paraît pas non plus applicable au cas des éne-ynes conjugués (éthynyl-cyclohexène).

L'oxydation par l'oxyde d'argent (9) en milieu alcalin constitue une voie d'accès commode aux acides chloro-1 aryl-1 propénoïques (10), parmi lesquels seul l'acide chloro-1 phényl-1 propénoïque avait été préparé (5), (6), (7).

(1) A. VILSMEYER et A. HAAK, *Ber. Chem. Gesells.*, 60, 1927, p. 119.
(2) C. SCHMILDE et P. BARNETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3209.
(3) J. V. BRAUN et J. OSTERMAYER, *Ber. Chem. Gesells.*, 70 B, 1937, p. 1102.
(4) CH. DUFRAISSE et J. E. VIEL, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1925, p. 877.
(5) MULLIKEN, *Thèse*, Lepzig, 1890, p. 37.
(6) W. H. PERKIN, *J. Soc. London*, 47, 1885, p. 256.
(7) A. MICHAEL et J. PENDLETON, *J. Prakt. Chem.*, (2), 40, p. 67.
(8) M. J. A. LE ROY, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 7, 1892, p. 644.
(9) M. DELÉPINE et BONNET, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 39.
(10) A. A. GOLDBERG et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 131 (II), 1928, p. 2343.

MINÉRALOGIE. — *Présence de coffinite dans les gisements uranifères français.* Note (*) de MM. **Georges Branche** et **Bernard Morignat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les auteurs donnent les caractéristiques de la coffinite, silicate d'uranium dans lequel une partie de $(SiO_4)^{-4}$ est remplacée par $(OH)_4^{-4}$. Ils en indiquent les principaux gisements. C'est la première fois que ce minéral uranifère est signalé en France.

On trouve dans les gisements uranifères français des produits pulvérulents, souvent liés aux faciès de broyage, et généralement considérés comme des oxydes d'uranium. Ces « produits noirs » ([1]) dérivent de la pechblende et se déposent plus ou moins loin d'elle.

Leur étude radiocristallographique montre qu'il s'agit, soit d'oxydes d'uranium dont le paramètre est fonction du rapport U^{VI}/U^{IV}, soit de *coffinite*. Ce minéral uranifère découvert aux États-Unis en 1954 ([2]) a été signalé dans différents gisements du Colorado, du Texas, du Wyoming, de l'Utah ([3]), ([4]), ([5]) et en U. R. S. S. ([6]).

En France, la coffinite est très abondante dans les gisements de Margnac et du Brugeaud (Haute-Vienne) où elle tapisse les cavités de l'épisyénite. Elle constitue une partie importante du minerai actuellement exploité. On la trouve également associée à la calcite hématisée aux Ruaux, à Saint-Symphorien-de-Marmagne et à Grury (Saône-et-Loire).

La coffinite $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ se présente sous une forme pulvérulente, terne, de couleur brun-noir. Elle est donc difficilement distinguable macroscopiquement des oxydes d'uranium. Les séparations densimétriques ne permettent pas d'obtenir la coffinite pure; elle reste toujours mélangée à des chlorites et à des argiles. Les analyses effectuées sur des échantillons du Brugeaud donnent les résultats suivants :

U_3O_8	59,43 %
SiO_2	14,24
Al_2O_3	12,55
Fe_2O_3	2,16
H_2O	9,70
Na_2O	0,46
K_2O	0,77
CaO	0,55
MgO	0,25
TiO_2	0,18
PbO	0,04

TABLEAU I (Cu K α).

Saint-Symphorien (nº S.20).

hkl.	*d* calculée.	*d* mesurée.	I.
101	4,61	4,61	9
200	3,46	3,45	10
201	3,01	3,00	10
121	2,77	2,76	5
112	2,62	2,62	10
220	2,45	2,44	2
300 / 202	2,31	2,31	1
221	2,28	2,26	3
031	2,16	2,16	6
131 / 003	2,06	2,07	4
103	1,978	1,982	6
113	1,902	1,895	6
302	1,850	1,860	4
321	1,834	1,829	4
312	1,787	1,787	8
400	1,731	1,724	6
410	1,679	1,677	1
330 / 322	1,632	1,626	3
420	1,548	1,546	3
332	1,443	1,444	3
204	1,413	1,413	3
501 / 341	1,351	1,350	3
224	1,308	1,310	2
512	1,243	1,244	3
440	1,224	1,227	2
404	1,154	1,155	3

TABLEAU II.

Nº	Origine.	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
M.114	Margnac	6,93	6,37	0,919
M.160	»	6,92	6,32	0,913
M.167	»	6,92	6,26	0,905
M.174	»	6,93	6,20	0,895
B. 52	Le Brugeaud	6,90	6,40	0,927
B. 55	»	6,93	6,29	0,908
B. 56	»	6,92	6,23	0,900
B. 69	»	6,94	6,19	0,892
B. 71	»	6,95	6,20	0,892
GR.205	Grury	6,90	6,31	0,914
S. 20	Saint-Symphorien	6,94	6,19	0,892
S. 26	»	6,93	6,23	0,899
S. 35	»	6,92	6,21	0,897

La coffinite cristallise dans le système quadratique. Ses paramètres varient de 6,90 à 6,95 Å pour *a* et de 6,19 à 6,40 Å pour *c*. La plupart des échantillons donnent des diagrammes de poudre très nets, pratiquement sans élargissement des raies. Le tableau I donne les résultats du radiogramme obtenu avec un échantillon de Saint-Symphorien-de-Marmagne. Le tableau II résume les valeurs des paramètres calculés pour différents échantillons provenant des divisions minières du Limousin et du Morvan.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) J. A. SARCIA, H. CARRAT, A. POUGHON et H. SANSELME, 2e *Conf. Int. sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 2, 1958, p. 592-611.

(2) L. R. STIEFF, T. W. STERN et A. M. SHERWOOD, *Science*, 121, 1955, p. 608-609.

(3) A. D. WEEKS et M. E. THOMPSON, *Geological Survey*, Bulletin 1009-B, 1954, p. 13.

(4) L. R. STIEFF, T. W. STERN et A. M. SHERWOOD, *Amer. Miner.*, 41, 1956, p. 675-688.

(5) E. B. GROSS, *Econ. Geol.*, 51, no 7, 1956, p. 632-648.

(6) Y. S. FILIPENKO, 2e *Conf. Int. sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 2, 1958, p. 302-304.

GÉOLOGIE. — *Sur le « Grès rouge » des hautes vallées du Gave d'Aspe et de l'Aragon Subordan.* Note de M. RAYMOND MIROUSE, présentée par M. Charles Jacob.

En l'absence presque totale de fossiles, la stratigraphie des terrains permotriasiques demeure très imprécise dans la zone axiale des Pyrénées. De récentes observations, effectuées à la hauteur des vallées du Gave d'Aspe (Basses-Pyrénées) et de l'Aragon Subordan (Huesca), sans apporter de documents paléontologiques nouveaux [1], m'ont cependant permis de reconnaître une succession parmi les formations du « Grès rouge », qui couvrent ici plusieurs dizaines de kilomètres carrés.

Il est, en effet, possible de distinguer, par leurs caractères lithologiques, trois séries dans un ensemble dont la puissance est supérieure à 1300 m. Ce sont, de bas en haut :

1. *La série du Somport* (400 m). — Elle est essentiellement constituée par les « schistes rougeâtres » des auteurs. On y reconnaît un matériel détritique fin : pélites, grès pélitiques et grauwackes. Il s'y intercale épisodiquement quelques bancs calcaires peu épais (calcaires à patine ocre, à la base, calcaires versicolores, plus haut) et des amas de gypse. Les conglomérats y sont rares, à petits éléments siliceux, le plus souvent en lentilles de très faible puissance. Presque tous ces terrains sont teintés de rouge lie-de-vin ou de gris verdâtre; il est fréquent que ces colorations soient indépendantes de la stratification.

Ces couches versicolores affleurent au voisinage des Forges d'Abel et du col du Somport, s'étendant, au Nord-Est, vers les hautes vallées d'Arnousse et de Bious. On les retrouve sur les contreforts des massifs de Baralet et d'Arlet, ainsi qu'au pic Labigouer. Elles atteignent le Termino de Anso, sur l'Aragon Subordan.

2. *La série du pic Baralet* (400 m). — Elle se caractérise par l'apparition de puissants bancs de conglomérats polygéniques. Les poudingues à galets de calcaires paléozoïques y dominent; on y trouve des éléments empruntés à la série du Somport. Ces conglomérats admettent des intercalations de grès rouges assez grossiers. Ils sont parfois surmontés par d'épais niveaux calcaires, à patine grise ou jaunâtre.

Ces formations constituent les escarpements supérieurs des massifs de Baralet, d'Arlet et du pic Rouge. On n'en trouve que quelques lambeaux, isolés à haute altitude, à l'Est de la vallée du Gave d'Aspe (signal de Benou, pic d'Ayous). Par contre, en direction de l'Ouest, où se produit un ennoyage très sensible, la série du pic Baralet affleure le long de l'Aragon Subordan, dans le Bosque de Oza, et se poursuit jusqu'au massif de Quimboa alto, où elle disparaît sous le Crétacé supérieur. Un large dispo-

sitif synclinal fait enfin affleurer les mêmes formations au pied des sierras crétacées de Achert, Bernera et Aspe.

3. *La série de la Peña de Marcanton* (500 m). — Cette série est marquée par le retour à une sédimentation détritique fine et très monotone. Les pélites rutilantes y dominent, associées à quelques bancs verdâtres, plus gréseux. Je n'y ai observé ni conglomérats, ni lentilles calcaires.

Ces terrains affleurent très largement à la Peña de Marcanton. A l'Est de celle-ci, on ne les trouve que sur les crêtes frontières d'Arlet, Espélunguère et Estaens; à l'Ouest, par contre, elles ont une belle extension dans le soubassement du Monte Campanil. Traversées par l'Aragon Subordan au Sud du Bosque de Oza, elles disparaissent sous le Crétacé supérieur discordant des massifs de Sayestico et de Chipeta.

La distinction des trois séries, basée sur les seuls caractères lithologiques, est relativement aisée sur le terrain. En outre, l'exécution d'un levé détaillé permet de reconnaître l'existence d'une coupure entre, d'une part, la série du Somport et, d'autre part, un ensemble supérieur formé par les séries du pic Baralet et de la Peña de Marcanton.

La série du pic Baralet est, en effet, très nettement transgressive sur son substratum. A sa base, en certains endroits (pic d'Ayous, vallées de Baralet, Belonce et Candanchu), les conglomérats polygéniques reposent sur les formations de la série du Somport; ailleurs, ils reposent directement sur les calcaires viséens (El Calcinar, lac d'Estaens) ou les grès et schistes à plantes du Westphalien (pic Rouge, Barranco de Ansotiello). On peut même parfois observer l'existence d'une discordance angulaire entre la série du pic Baralet et la série du Somport; c'est le cas, par exemple, au Sud-Ouest du col Mayou et dans le haut du vallon de Candanchu.

Succédant à la discordance hercynienne proprement dite, post-westphalienne, qui se place à la base de la série du Somport, la coupure entre cette même série du Somport et celle du pic Baralet est beaucoup moins nette. Elle n'est soulignée que rarement par une discordance angulaire et se révèle plus généralement par la répartition des affleurements. Cette coupure me paraît ainsi traduire, plutôt que de véritables plissements, une surélévation d'ensemble tardive du bâti hercynien. Les conglomérats polygéniques de la série du pic Baralet y trouveraient aussi leur origine. Bien entendu, ces séries peuvent avoir été reprises ultérieurement dans des plis serrés ([2]) relevant d'une tectonique post-hercynienne.

Mes observations me permettent aussi d'apporter une précision quant à l'âge des manifestations éruptives depuis longtemps reconnues dans la région étudiée. Elles ont été rattachées au cortège des émissions dacitiques du pic du Midi d'Ossau ([3]). J. de Lapparent, décrivant ce dernier massif ([4]) faisait remarquer que ces roches étaient postérieures au Carbonifère et ne traversaient pas les grès permiens. Il est exact que, dans la haute vallée de Bious, les coulées de laves sont surmontées par grès et pélites de la série du Somport. Cependant, au-dessus du bois de Belonce, près des

cabanes Lacarroits, c'est sous forme de filons-couches interstratifiés à la base de cette série du Somport que j'ai pu observer les mêmes laves. Je n'ai, par contre, jamais rencontré de coulées traversant la série du pic Baralet. On peut même voir, près du Termino de Anso, les bancs de conglomérats polygéniques araser un pointement de la roche éruptive et en remanier quelques éléments.

Au moins partiellement contemporain du dépôt de la série du Somport, le volcanisme est donc antérieur à l'orogenèse tardive dont l'existence vient d'être soulignée.

Il est hasardeux, en l'absence de toute donnée paléontologique, de dater, même approximativement, les trois séries distinguées. Toutefois, remarquant ici l'absence des conglomérats quartziteux monogéniques, grès siliceux et psammites lie-de-vin, de faciès si caractéristiques, attribués au Buntsandstein dans les Pyrénées basques ([5]), j'incline à penser que les séries de conglomérats polygéniques, grès et pélites de la haute vallée d'Aspe ne correspondent qu'au seul Permien.

([1]) Les rares documents proviennent de régions éloignées du secteur étudié et sont dus, pour la plupart, à M. DALLONI, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 13, 1913, p. 449; *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 115; *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 109.

([2]) M. DALLONI, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 48, no 231, 1950, p. 212.

([3]) M. DALLONI, *Étude géologique des Pyrénées de l'Aragon*, Marseille, 1910, p. 160.

([4]) J. DE LAPPARENT, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 34, 1911, p. 273.

([5]) P. LAMARE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouvelle série, no 27, 1936, p. 94-95 et 419-423.

GÉOLOGIE. — *Les unités structurales internes de la « zone marno-schisteuse » du Rif septentrional.* Note de MM. **Michel Durand Delga** et **Maurice Mattauer**, présentée par M. Paul Fallot.

Entre les zones septentrionales, internes, de l'arc rifain (chaîne calcaire, principalement jurassique, et zone paléozoïque) et ses éléments méridionaux externes (nappes prérifaines et rifaines), on rencontre entre Tanger et Alhucemas, c'est-à-dire sur 250 km, un territoire large en moyenne de 50 km, qui était généralement qualifié de « zone marno-schisteuse », de « zone schisto-gréseuse » ou de « zone du Flysch ». Les seules données de base que nous possédions sur cette région étaient dues aux travaux de M. Blumenthal (1) et surtout de P. Fallot (2), (3); une étude micrographique récente (4) avait repris certains matériaux recueillis autrefois par ces auteurs.

A la suite de la réunification du pays, le Service géologique du Maroc décida d'entreprendre l'étude du Rif septentrional. Une tournée générale eut lieu au printemps 1958 : outre M. Fallot et les signataires de cette Note, y participaient notamment Mlle Faure-Muret, MM. Marçais, G. Choubert, G. Suter. Chacun des deux auteurs de la présente Note entreprit ensuite l'étude de la « zone marno-schisteuse », l'un (M. M.) d'Alhucemas à Chechaouene, l'autre (M. D. D.) de cette ville à Tanger. Nous pouvons dès maintenant définir dans la partie interne de la « zone marno-schisteuse » et structuralement de haut en bas : une grande nappe que nous dénommerons « nappe du Jebel Tisirhen » comportant des termes allant du Tithonique au Crétacé moyen; un complexe charrié, que nous appellerons provisoirement « unité des Beni-Ider », formé d'assises du Crétacé supérieur, de l'Éocène et de l'Oligocène. Dans une position plus externe, à l'Ouest de ces deux unités et sous elles, apparaît un vaste domaine formé surtout de Crétacé (surmonté, en complète indépendance tectonique, par un Oligocène gréseux), qui semble reposer au Sud et à l'Ouest sur les nappes rifaines et prérifaines. La présente Note se rapporte aux deux premières unités définies ci-dessus.

1. *La nappe du Jebel Tisirhen* correspond à une puissante série dont la base marno-calcaire (absente au Nord de Bab Taza) est surmontée par un complexe à faciès flysch. Les marno-calcaires gris blanchâtre de base atteignent probablement plusieurs centaines de mètres d'épaisseur : le Tithonique a pu y être individualisé grâce à des *Lamellaptychus* et à des Calpionelles. A l'Ouest de Targuist, le Tithonique surmonte des niveaux violacés (marno-calcaires et radiolarites) qui appartiennent très vraisemblablement à des termes moins élevés du Malm.

La série à faciès flysch, dont l'épaisseur est certainement supérieure à 500 m, montre une alternance de grès fins quartzeux et de schistes à rares

et minces lits calcaires. Elle a fourni à la base des *Lamellaptychus* et des Calpionelles du Tithonique terminal et du Néocomien [4]. Plus haut, mais seulement dans les régions orientales, elle a livré des Orbitolines probablement aptiennes qui, en plus du gisement déjà signalé [4], ont été retrouvées en de nombreux endroits.

Tectoniquement, le Flysch crétacé et sa base marno-calcaire reposent suivant une surface de contact anormal horizontale ou faiblement inclinée, sur le Sénonien ou sur le Nummulitique des unités inférieures. Le contact est exceptionnellement jalonné de copeaux de calcaires jurassiques (environs du Jebel Tisirhen, Nord-Est du Khemis des Andjéras).

Dans l'ensellement axial compris entre Bab Taza et Alhucemas, la nappe du Jebel Tisirhen constitue un immense affleurement; bien que son déplacement minimal mesurable y atteigne une trentaine de kilomètres, sa structure interne reste souvent très simple. Au Nord de Bab Taza et jusqu'au parallèle de Tétouan, la nappe est par contre réduite à des lambeaux dispersés de Flysch crétacé dont la structure interne est très complexe. Plus au Nord, la nappe s'étale plus largement, à la portion externe du chaînon calcaire du Haouz : là encore le déplacement minimal de la nappe est d'au moins 30 km, 50 même pour certains lambeaux isolés au Sud-Ouest de Tanger.

Les rapports entre la nappe du Jebel Tisirhen et la Dorsale calcaire sont complexes. Dans les Bokoya, la Dorsale repose anormalement sur le Flysch crétacé. Entre Punta Pescadores et Chechaouene, le contact entre les deux domaines est le plus souvent vertical. Au Nord de Tétouan, par contre, le Flysch de la nappe du Jebel Tisirhen paraît reposer sur les éléments de la chaîne calcaire du Haouz. Ces faits ainsi que l'opposition des faciès [4] du Tithonique et du Crétacé dans la « chaîne calcaire » et dans la nappe du Jebel Tisirhen nous amènent à poser le problème de l'origine de cette nappe. Le domaine de sédimentation de ce Flysch doit-il être cherché sous la Dorsale et sous les massifs primaires, c'est-à-dire en avant de ceux-ci, ou bien en arrière, à une distance d'autant plus grande que la Dorsale et la zone paléozoïque sont elles-mêmes fortement charriées. Il est trop tôt pour l'affirmer, mais il faut noter que l'hypothèse d'une origine *ultra*, proposée (M. D. D.) pour les Flyschs kabyles d'Algérie, ne paraît pas invraisemblable pour le Flysch rifain.

2. *L'unité des Beni-Ider.* — *Au Nord-Ouest de Chechaouene*, la nappe du Jebel Tisirhen surmonte une très nette unité stratigraphique et structurale comportant des termes allant du Crétacé supérieur à l'Oligocène terminal.

Le Crétacé supérieur, essentiellement marneux, présente des faciès variés : marno-calcaires en bancs, parfois à silex clairs; intercalations gréseuses irrégulières; flysch à microbrèches; ailleurs véritables conglomérats à galets surtout calcaires. L'Éocène inférieur, daté par *Discocyclina seunesi* [5] près de Souk-el-Arba des Beni-Hassan, puis l'Éocène moyen et

le Bartonien à Nummulites ([3]), revêtent l'aspect de marno-calcaires lités avec marnes intercalaires diversement colorées. Plus haut, des marnes rougeâtres correspondent probablement à l'Éocène terminal. Au total, Crétacé supérieur et Eocène ne sont pas très épais : quelque 200 m au plus. Au sommet, il y a passage progressif à un complexe très puissant (1 km, au moins localement) de marnes micacées grises, avec niveaux de grès arkosiques, généralement tendres et fins. Ce complexe nous a fourni des Lépidocyclines et des *Spiroclypeus* (Oligocène), en particulier entre Afernou et le Tleta des Beni-Ider.

Tectoniquement, cette série paraît constituer une nappe poussée vers l'Ouest sur un domaine plus externe. Entre le détroit de Gibraltar et le parallèle de Tétouan, l'unité des Beni-Ider repose nettement sur le Crétacé supérieur du domaine plus externe, suivant une surface presque horizontale, souvent masquée d'ailleurs par le Flysch crétacé de l'unité supérieure. Au Sud du parallèle de Tétouan, le contact frontal de l'unité des Beni-Ider avec le domaine externe est plus ou moins vertical. A l'Est d'Afernou, l'Oligocène « numidien » du domaine externe arrive même à reposer localement sur l'Oligocène micacé de l'unité des Beni-Ider. Cette dernière serait ainsi « encapuchonnée » sous le domaine externe : mais il s'agit là de l'interprétation, discutable, d'un phénomène complexe.

Au Sud-Est de Chechaouene, l'unité des Beni-Ider n'a pu encore être définie; on retrouve bien de nombreux affleurements d'Éocène et d'Oligocène (particulièrement abondants entre Bab Taza et le Jebel Tisirhen, ils se poursuivent à l'état de lambeaux jusqu'au Sud d'Alhucemas), en tous points analogues à ceux qui caractérisent l'unité des Beni-Ider plus au Nord; mais il a été impossible jusqu'ici de prouver qu'ils appartenaient à une série charriée indépendante. Le seul point évident est que ces terrains nummulitiques s'enfoncent nettement sous la nappe du Jebel Tisirhen.

(1) M. BLUMENTHAL, *Bol. Inst. geol. y min. España*, 3e série, 14.

(2) P. FALLOT, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, no 40, 1937, et *Atti VIIe Conv. naz. Metano Petrolio*, Taormina, sez. 1, 1953, 11 pages.

(3) P. FALLOT et L. DONCIEUX, *Bol. Inst. geol. y min. España*, 54, 1936, p. 1-198.

(4) M. BLUMENTHAL, M. DURAND DELGA et P. FALLOT, *Notes Serv. géol. Maroc*, 16, 1958, p. 35-58.

(5) P. FALLOT, M. DURAND DELGA et J. MAGNÉ, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1975.

MÉTÉOROLOGIE. — *Mesure de l'altitude des nuages par observation de leur éclairement crépusculaire.* Note (*) de M. JEAN DESSENS, présentée par M. Charles Maurain.

La méthode décrite utilise les variations d'éclairement des nuages au lever ou au coucher du Soleil. Elle n'exige qu'un seul poste d'observation.

Au lever et au coucher du Soleil, les nuages prennent parfois une couleur rouge orangé; ce fait provient de ce que les bases ou certains bords de ces nuages visibles pour l'observateur sont directement éclairés par le Soleil.

Étudions le cas idéal d'un nuage seul dans le ciel, à base horizontale et assez étendue, et d'une épaisseur telle que les rayons du Soleil ne puissent traverser ce nuage. Supposons en outre la terre sphérique; prenons le

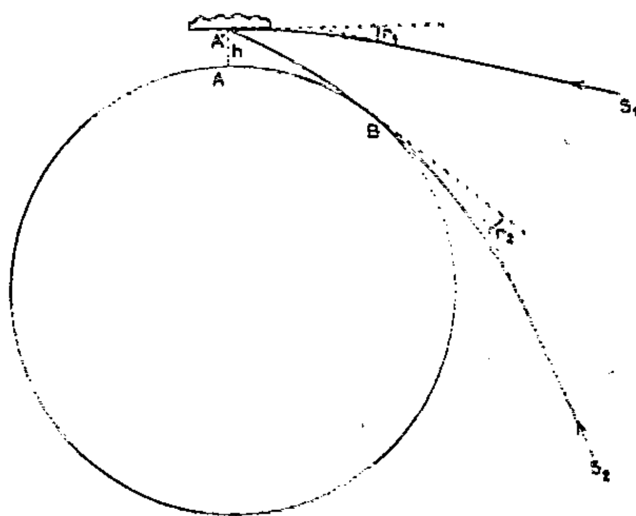


Fig. 1.

cas d'un coucher de soleil (*voir* la figure); la base du nuage est éclairée par le soleil dès que celui-ci se couche en A (« début du rallumage »); elle cesse de l'être quand il se couche en B « fin de rallumage » ou « extinction »).

1. *Calcul de l'altitude du nuage à l'aide de la durée de rallumage.* — La hauteur h du nuage au-dessus de l'horizon est donnée par $h = 0{,}0674 \times (\mathrm{AB})^2$ si AB est exprimé en kilomètres et h en mètres.

Soit a l'angle que fait la direction de l'Ouest avec la direction du point de l'horizon où le Soleil se couche, φ la latitude de A, et ΔT la durée de rallumage exprimée en minutes :

$$\mathrm{AB} = \frac{40\,076 \times \Delta T}{24 \times 60} \cos\varphi \cos a.$$

D'où, en appelant δ la déclinaison du Soleil,

$$h = 52{,}2\,(\Delta T)^2 \cos(\varphi + \delta)\cos(\varphi - \delta).$$

2. *Calcul de l'altitude du nuage à l'aide de l'heure h du début du rallumage.* — Un théodolite est nécessaire pour repérer le nuage par rapport au lieu d'observation O; soit T_0 l'heure du coucher du Soleil en O.

L'heure du coucher du Soleil varie de façon déterminée quand on s'éloigne de O dans la direction de l'Ouest; de même quand on s'éloigne dans la direction du Nord. En composant ces deux variations, on détermine le point A dans la direction du nuage où le Soleil se couche à l'heure T; on connaît ainsi la distance OA, d'où l'altitude du nuage.

3. *Calcul de l'altitude du nuage à l'aide de l'heure* T′ *de l'extinction.* — Un théodolite est nécessaire; le calcul suivant, par approximations successives, s'est avéré le plus pratique : On suppose que le Soleil se couche en O et A à la même heure, d'où une durée de rallumage ΔT_1, une valeur h_1 et une distance $= d_1$ OA_1; on trouve ainsi un premier point A_1 où le Soleil se couche en réalité à une heure, différente de T_0, déterminée comme précédemment; d'où une valeur corrigée ΔT_2, puis h_2, d_2 et A_2; d'où une seconde valeur corrigée ΔT_3, ...

Corrections dues au phénomène de réfraction atmosphérique. — Les calculs précédents supposent que les angles de réfraction r_1 et r_2 ont la même valeur. Or r_1, fonction connue de h, est inférieur à r_2.

Donc lorsque l'heure du début du rallumage intervient comme donnée expérimentale, on commencera par déterminer h comme précédemment. On ajoutera alors la quantité

$$\frac{r_2 - r_1}{15 \cos\varphi \cos a}$$

à l'heure du début du rallumage, et l'on reprendra le calcul de h avec cette nouvelle donnée.

Remarques générales. — Des comparaisons de cette méthode avec la photogrammétrie par clichés simultanés pris de deux observatoires ont montré que les précisions dans les deux cas étaient comparables; la précision obtenue par la méthode du rallumage augmente quand φ et a augmentent.

Les rayons S_1A' et S_2A' sont supposés issus du centre du Soleil, cette hypothèse s'avérant satisfaisante si l'on compare l'ensemble des résultats à ceux donnés par la photogrammétrie. Ceci peut s'expliquer par l'existence de la brume, et surtout par le fait que l'observateur note en réalité l'heure à laquelle l'éclairement varie le plus vite, heure correspondant à des rayons issus du centre du Soleil.

Le point B doit être dans une région sans relief (en mer par exemple), sinon des corrections doivent être effectuées.

Des nuages épais peuvent modifier le rallumage, et même l'empêcher; ceci peut d'ailleurs fournir certaines données météorologiques (approche d'une perturbation, etc.).

Très souvent enfin la forme du nuage (par exemple, cirrus non en nappe) ne permet que la détermination de l'heure d'extinction.

Exemple. — Le 8 juin 1957 le point A d'un cirrus repéré par les angles : (direction nord géographique, projection sur l'horizon de la direction du nuage) = 73,0 G;

(projection sur l'horizon de la direction du nuage, direction du nuage) = 10,6 G ;
s'éteint à 20 h 54 m 20 s.

Heure légale du coucher du Soleil à Paris donnée par le calendrier :

$$20\text{ h }49\text{ m }45\text{ s} \qquad (\text{si } r_2 = 36',6).$$

D'où l'heure du coucher du Soleil à la station d'observation ($\varphi = 45°42'$; longitude : $0^G 92'$ Est de Paris; température au sol : 13 degrés, ce qui donne pour valeur de r_2 : 33',8) :

$$T_0 = 20\text{ h }49\text{ m }45\text{ s} - 13\text{ m }20\text{ s} - 3\text{ m }20\text{ s} - 20\text{ s} = 20\text{ h }32\text{ m }45\text{ s}$$

D'autre part $h = 17{,}6 \times (\Delta T)^2$.

Quand on se déplace de 1 km du point d'observation vers l'Ouest, le Soleil se couche 3 s,08 plus tard; de même quand on se déplace de 1 km vers le Nord, le Soleil se couche 2 s,15 plus tard; donc

$$\Delta T_1 = 21\text{ m }35\text{ s}, \qquad h_1 = 8160\text{ m}, \qquad d_1 = \frac{h_1}{\operatorname{tg}(10{,}6\text{ G})} = 48{,}7\text{ km}.$$

On doit soustraire de ΔT_1 la quantité

$$dT_1 = [3{,}08 \times 48{,}7 \times \sin(73{,}0\text{ G})] + [2{,}15 \times 48{,}7 \times \cos(73{,}0\text{ G})] = 179\text{ s},$$

d'où

$$\begin{array}{llll} \Delta T_2 = 18\text{ m }36\text{ s}, & h_2 = 6090\text{ m}, & d_2 = 36{,}2\text{ km}, & dT_2 = 133\text{ s}, \\ \Delta T_3 = 19\text{ m }22\text{ s}, & h_3 = 6600\text{ m}, & d_3 = 39{,}3\text{ km}, & dT_3 = 145\text{ s}, \\ \Delta T_4 = 19\text{ m }10\text{ s}, & h_4 = 6450\text{ m}, & d_4 = 38{,}4\text{ km}, & dT_4 = 141\text{ s}, \\ \Delta T_5 = 19\text{ m }14\text{ s}, & h_5 = 6500\text{ m}, & d_5 = 38{,}6\text{ km}. & \end{array}$$

d'où

$$H = 6500\text{ m} + 400\text{ m} = 6900\text{ m},$$

H étant l'altitude absolue (400 m : altitude du lieu d'observation).

La photogrammétrie par clichés jumelés a donné : H = 6 800 m.

(*) Séance du 13 avril 1959.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur un cas de propagation de la houle à très grande distance.* Note de M. PIERRE BERNARD, présentée par M. Charles Maurain.

Une houle d'origine dépressionnaire a pu être décelée, par ses effets microséismiques dans des stations séismographiques côtières, jusqu'au-delà de l'antipode de la source.

Une dépression atmosphérique, ayant traversé l'Atlantique au mois de septembre 1953, a donné naissance le 18 septembre à une tempête microséismique enregistrée à Halifax avec de courtes périodes : 2,5 s, s'élevant progressivement à 4 s (*fig.* 1, courbe 1 *a*). L'arrivée de la dépres-

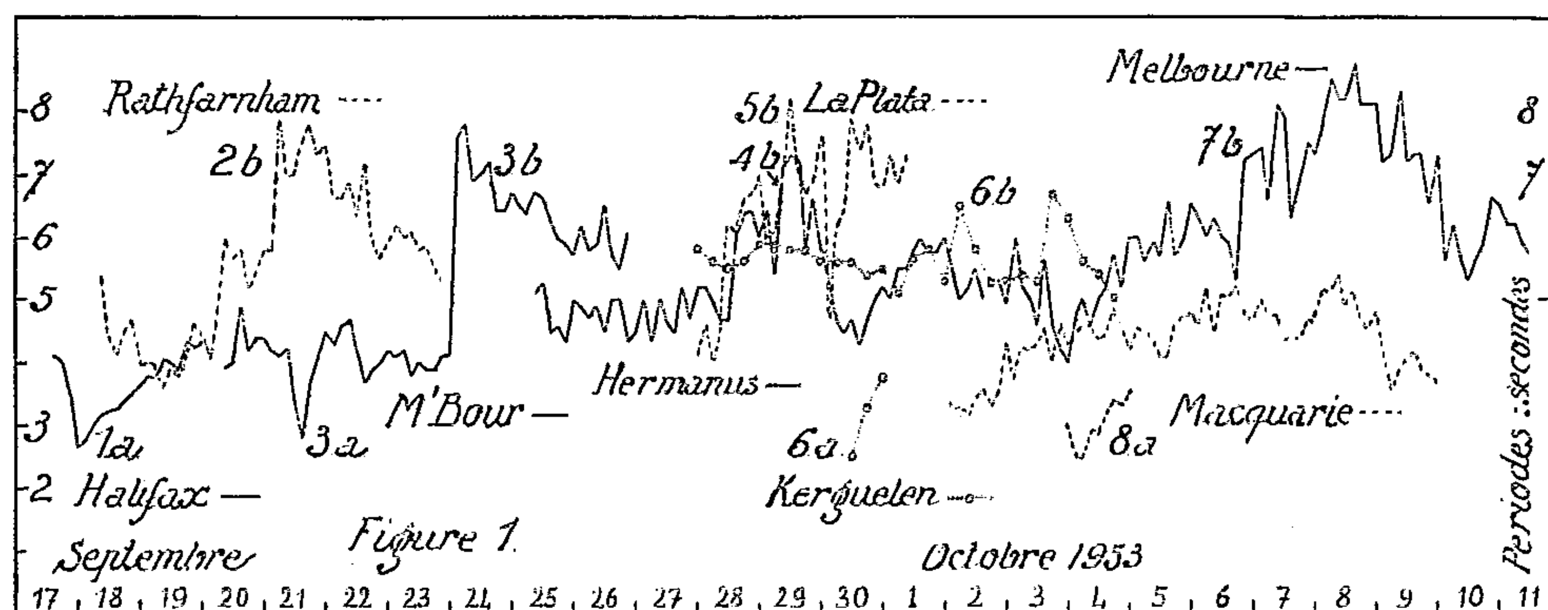


Figure 1.

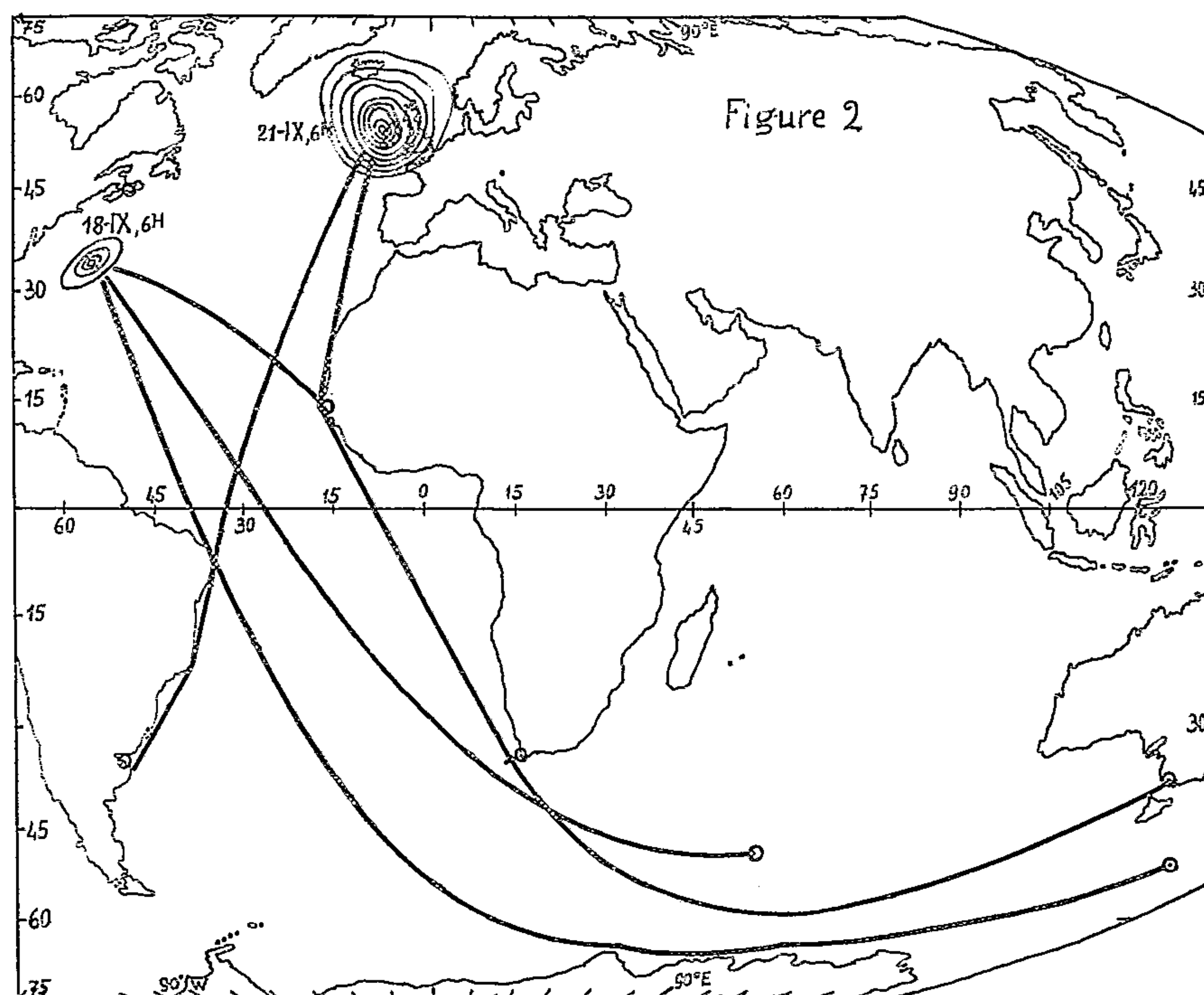
sion sur la côte d'Irlande a été accompagnée le 21 septembre d'une nouvelle tempête microséismique de période plus élevée : 7,5 à 8 s au séismographe de Rathfarnham, près Dublin (courbe 2 *b*). Des agitations microséismiques extrêmement fortes inscrites à la station de M'Bour, près Dakar, le 21 septembre avec une période de 2,8 s (courbe 3 *a*) et le 24 septembre avec 7,8 s (courbe 3 *b*) ont été attribuées à l'arrivée de la houle provenant des deux paroxysmes distincts d'activité de la dépression [1].

Le 29 septembre, l'Observatoire d'Hermanus, près du Cap, enregistre à son tour des ondes microséismiques de période 7,5 s (courbe 4 *b*) à un moment où la situation météorologique, d'après les cartes éditées sur microfilm au Weather Bureau de Prétoria, ne présente aucune perturbation locale susceptible d'avoir provoqué ces microséismes. Ceux-ci paraissent donc dus [2] à l'action de la même houle sur la côte du Cap après le long trajet de 11 000 km indiqué sur la carte (*fig.* 2), et malgré la diffraction imposée par la côte d'Afrique.

A l'Observatoire de La Plata, les enregistrements Mainka révèlent une augmentation de la période des microséismes le 29 septembre (courbe 5 *b*), exactement simultanée avec celle du Cap; or la distance séparant les observatoires de la dépression du 21 septembre, calculée suivant les arcs

de grands cercles maritimes les plus courts, est sensiblement la même pour Hermanus et La Plata. Les mouvements du sol sur les composantes Est-Ouest sont de même amplitude (maximum 5 μ) dans les deux stations.

La trajectoire du grand cercle M'Bour-Hermanus peut être continuée sans obstacle terrestre jusqu'à l'Australie où existe le séismographe de Melbourne, identique à celui d'Hermanus. Les copies de séismogrammes qui m'ont été envoyées par le Bureau of Mineral Resources montrent



encore, par temps localement anticyclonique, une augmentation soudaine de la période des microséismes (avec la faible amplitude de 1 μ), le 6 octobre entre 18 et 21 h (courbe 7 *b*). Les périodes encore plus grandes qui sont enregistrées le 8 octobre proviennent vraisemblablement d'une dépression longeant la côte de la Terre Adélie les 6 et 7 octobre, l'étude d'un cas antérieur ([3]) ayant montré qu'une aggravation de la houle atteint la Tasmanie 36 h après une tempête microséismique à Port Martin (station qui ne fonctionnait pas en 1953).

Les intervalles entre les augmentations de période 3 *b*, 4 *b*, 7 *b* étant, avec une assez bonne approximation, proportionnels aux distances qui séparent les stations sur un même grand cercle, nous pouvons conclure qu'après un trajet total supérieur à la moitié du tour de la Terre, la houle a encore un effet microséismique perceptible, d'ailleurs favorisé par la concentration de l'énergie des ondes accompagnant leur passage par l'antipode de l'origine. D'après une étude mathématique récente ([4]), la houle progressive peut être une cause de microséismes sous la condition

que la zone perturbée soit de dimensions limitées : cette condition paraît remplie lors du passage de trains de houle d'origine lointaine au voisinage d'une station.

A la station de Kerguelen, alors dans son premier mois de fonctionnement, on n'a pas relevé de période atteignant 7 s entre le 28 septembre et le 4 octobre, mais le télégramme, répondant à ma demande de mesures de période et d'amplitude 4 fois par jour, signale : « le 30 septembre vers 8 h, une nouvelle agitation d'abord de faibles période et amplitude se superpose à l'ancienne et subsiste seule à partir de 3 h environ le 1er octobre ». La période de cette agitation, de 2,5 s à son début, s'élève à 3,8 s (courbe 6 *a*). Elle est égale à celle originaire du cyclone des Bermudes, et la houle peut en effet se propager sans obstacle à partir de ce cyclone jusqu'à Kerguelen. L'aspect des séismogrammes décrit en cette dernière station traduit aussi l'apparence des inscriptions de l'île Macquarie où l'on peut mesurer le 4 octobre une agitation d'amplitude inférieure à l'agitation dominante, de courte période (minimum 2,5 s) variant suivant la courbe 8 *a* (5).

La marche des zones de houle provenant des deux perturbations atmosphériques peut être résumée par le tableau suivant :

	Cyclone.			Dépression.			
	M'Bour.	Kerguelen.	Macquarie.	M'Bour.	Hermanus.	La Plata.	Melbourne.
Distance (°).....	46°5′	143°11′	186°33′	39°52′	99°35′	100°23′	191°30′
Temps (h).......	87	300	387	72	198	198	375
Vitesse apparente (km/h).......	59	53	53,5	61,5	56	56	57

Les *vitesses de propagation de la houle* déduites de ces observations sont peu dispersées, compte tenu de l'influence des courants marins, qui accélèrent le trajet entre la dépression et M'Bour, tandis qu'ils contrarient la traversée de M'Bour au Cap, et favorisent de nouveau la propagation sur l'Océan antarctique. On peut remarquer d'autre part l'accord, avec nos résultats actuels, de la seule évaluation directe de la vitesse de la houle qui ait été faite sur un long trajet en 1886, soit 61 km/h (6), et la concordance de la vitesse minimale trouvée ici, 53 km/h, avec celle déduite de la comparaison de l'agitation microséismique avec la houle du Maroc, pour les plus courtes périodes de celle-ci (7).

(1) P. BERNARD, *Bull. inform. C. O. E. C.*, 8, n° 2, 1956, p. 70.

(2) P. BERNARD, *Les énergies de la mer*, *C. R. des 4e journées de l'hydraulique*, Paris, 1, 1956, p. 65.

(3) P. BERNARD, *Ann. Géophys.*, 9, n° 3, 1953, p. 283.

(4) SUSHIL CHANDRA DAS GUPTA, *J. Phys. Earth.*, 4, n° 2, septembre 1956, p. 39.

(5) Le séismographe de Macquarie, un Wood Anderson à courte période, ne pouvait enregistrer les microséismes de 7,5 s de la perturbation *b*; l'absence des microséismes de courte période à Hermanus et Melbourne s'explique par la faible amplification des séismographes (Milne-Shaw de 12 s. à levier optique).

(6) KRUMMEL, *Handbuch der Ozeanographie*, Stuttgart, 2, 1911, p. 94.

(7) P. BERNARD, *Ann. Inst. Phys. Gl. Paris*, 19, 1941, p. 38.

PALÉONTOLOGIE. — *Murailles à parois lamellaires chez certains Tabulés.* Note de M. JEAN LAFUSTE, présentée par M. Charles Jacob.

Description de murailles entièrement constituées de lamelles étroites, souvent plus ou moins onduleuses. Il n'y a pas de trabécules. La ligne sombre médiane est irrégulière, interrompue par places, formée de nuages de granules foncés. Cette microstructure a été observée chez des formes variées du Carbonifère, mais aussi chez une forme du Gothlandien supérieur.

Des parois constituées de lamelles ont été observées en lames minces chez plusieurs formes de provenance et d'âge divers.

Les lamelles sont fréquemment parallèles entre elles, mais présentent bien souvent aussi des ondulations irrégulières, quelquefois très prononcées, donnant alors un aspect presque tourbillonnaire. Par suite de ces ondulations, des paquets de lamelles se trouvent coincés et se terminent en biseaux nettement recoupés.

La partie médiane des murailles est soulignée par une ligne qui apparaît foncée à faible grossissement. Elle n'est pas rectiligne et présente des interruptions plus ou moins fréquentes. Elle a parfois une disposition en chapelet. A un fort grossissement elle se résout en granules sombres qui donnent une apparence nuageuse sur un fond de calcite cryptocristalline claire.

Les lamelles des deux zones latérales des murailles s'accolent étroitement à la ligne médiane, bien parallèlement à celle-ci, ou bien viennent y butter sous un angle variable, généralement faible.

Que ce soit en sections longitudinales ou en sections transversales, l'aspect de la microstructure des murailles est identique.

En lumière naturelle aussi bien qu'en lumière polarisée, les lamelles paraissent homogènes, sans différenciation à une échelle inférieure à leur épaisseur, qui, sur une plaque particulièrement favorable, a paru voisine de 8 à 9 μ. Elles sont donc à différencier des « lamelles » antérieurement décrites chez les Tabulés par divers auteurs, lamelles qui sont constituées, comme l'a précisé Sokolov (1), de courtes fibres accolées perpendiculairement à la lamination. Cette dernière résulte, par conséquent, d'un accroissement saccadé de fibres parallèles.

D. Le Maître (2) a décrit chez *Holacanthopora* Le Maître une microstructure « acanthinée » caractérisée par des trabécules de type normal emballées dans un tissu lamellaire qui semble identique à celui dont il est question ici. Mais dans le cas présent les lamelles constituent l'intégralité des murailles, parfois même comme il a été noté plus haut, sans intercalation de la ligne sombre médiane : une telle microstructure paraît donc bien pouvoir être qualifiée de lamellaire.

Les échantillons à microstructure lamellaire examinés jusqu'à présent appartiennent à plusieurs genres qui seront décrits ultérieurement. Notons seulement que certains ne possèdent pas de planchers, d'autres des planchers plans et isolés, enfin d'autres des planchers incomplets du type *Michelinia*. Ils ont de plus des murailles tantôt minces, tantôt épaisses, avec des pores abondants dans certains cas, rares dans d'autres. Ils proviennent principalement jusqu'ici du Carbonifère saharien : Viséen de l'Ahnet (coll. Follot); Viséen du Touat (coll. Lefranc); Viséen des

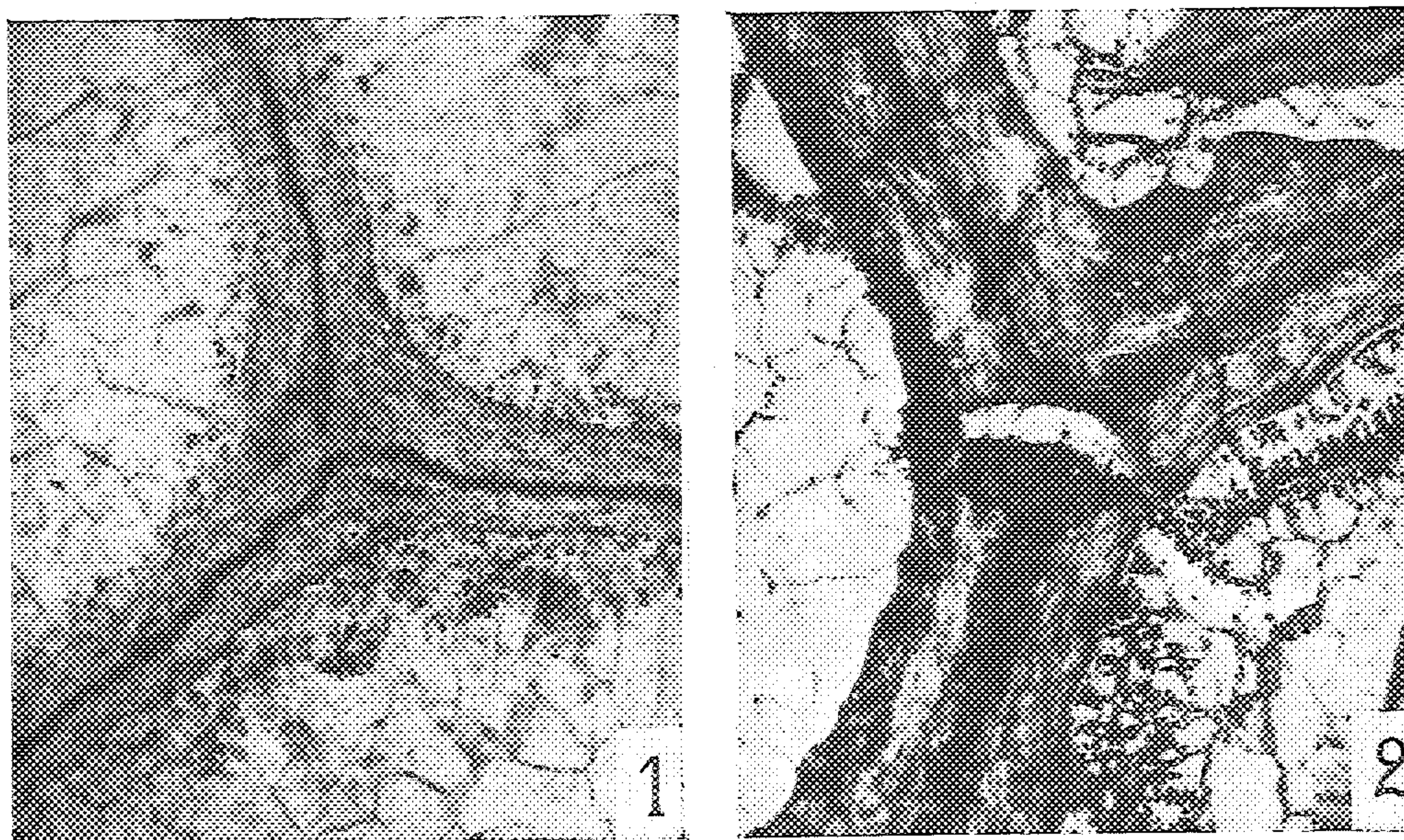


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Échantillon du Viséen d'El Ahmar (coll. Lefranc). La ligne médiane est onduleuse, et interrompue au point de jonction de trois murailles (G × 60) (muraille épaisse de 0,2-0,3 mm).

Fig. 2. — Échantillon du Viséen de l'Ahnet (coll. Follot). Aspect des lamelles, diversement orientées par rapport à la ligne sombre médiane (G × 33) (muraille épaisse de 0,7-0,9 mm).

environs de Reggan (coll. Lefranc), Viséen supérieur des environs de Colomb-Béchar (coll. Pareyn), mais également du sommet du Gothlandien du Maïder (coll. Hollard).

L'examen de plaques minces taillées dans le spécimen figuré par Phillips (1836) de *Calamopora tenuisepta* Phil. ([3]), devenu le type du genre *Michelinia*, montre que ses murailles possèdent la microstructure lamellaire onduleuse décrite ci-dessus, et, d'une manière très typique, une étroite ligne médiane fréquemment interrompue.

La microstructure lamellaire se rencontre donc chez des formes très diversement organisées en ce qui concerne les caractères morphologiques externes et internes. Dans les classifications adoptées jusqu'ici, elles entreraient pour cette raison dans des familles plus ou moins éloignées.

On peut au contraire envisager de les faire entrer dans la même unité taxonomique, si l'on attribue une importance primordiale au mode de sécrétion du squelette.

Il est remarquable qu'une constitution lamellaire analogue ait été observée dans les éléments squelettiques de divers Madréporaires, du Mésozoïque à l'actuel, très différents, évidemment, des Tabulés.

(1) B. S. SOKOLOV, *Tabulata paléozoïques de la partie européenne de l'U. R. S. S. Introduction.* Trud. Vnigri, nouv. série, 85, 1955, p. 44-51.

(2) D. LE MAÎTRE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1668.

(3) Conservées au British Museum (Natural History), London, sous le nº R 333.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Espèces nouvelles de* Pleurodictyum *et leur microstructure.* Note de Mlle **Dorothée Le Maître**, présentée par M. Gaston Delépine.

Le genre *Pleurodictyum* Goldfuss qui apparaît dans le Gothlandien est particulièrement abondant dans le Dévonien inférieur et le Couvinien. Le matériel d'Afrique du Nord dont je dispose, m'a permis de déceler la microstructure de colonies appartenant à quatre espèces différentes : 1. *Pleurodictyum saourense* sp. nov.; 2. *Pleurodictyum rosaceum* sp. nov.; 3. *Pleurodictyum mauretanicum* sp. nov. et 4. *Pleurodictyum* sp.

A. Caractères généraux. — 1. *Pleurodictyum saourense* sp. nov. — Petites colonies discoïdes de 10 à 20 mm de diamètre, d'épaisseur maximum au centre de 2 à 5 mm. La face proximale plate, ou légèrement concave, porte une épithèque à rides concentriques divisée en secteurs par des sillons linéaires profonds, secteurs correspondant aux divers polypiérites. Sur la face distale convexe les polypiérites sont groupés sans ordre apparent : ceux du centre, les plus élevés, perpendiculaires à la base, sont en nombre variable suivant le stade de développement de la colonie; les calices périphériques moins élevés s'ouvrent vers l'extérieur s'arrondissant en leur bord marginal. Entre les calices centraux et périphériques s'intercalent de petits calices quadrangulaires ou pentagonaux. Leur diamètre moyen varie de 4 à 6 mm; les parois portent des septes granuleux épais : 4 à 6 sur chaque pan. Les planchers calicinaux sont granuleux, renflés en bosse épaisse en leur partie médiane. Les pores sont présents, petits, et répartis sans ordre.

2. *Pleurodictyum rosaceum* sp. nov. — Les colonies sont en forme de coupe de 4 à 8 mm de hauteur; la face distale mesure 10 à 15 mm de diamètre. L'épithèque basale entoure les polypiérites jointifs mais distincts. La face distale comprend : 1° un calice central polygonal; 2° une couronne de polypiérites périphériques; 3° entre ceux-ci et le calice central s'intercalent de petits calices, 6 ou 7, de forme et taille variable.

Cette nouvelle espèce se distingue de la précédente : par sa forme générale non aplatie, par une autonomie partielle des polypiérites sur la face proximale, par la disposition régulière en symétrie rayonnante des calices sur la face distale.

Ces deux espèces proviennent du *Couvinien inférieur* de l'Erg el Djemel (Sud-Oranais).

3. *Pleurodictyum mauretanicum* sp. nov. — Les colonies sont discoïdes, arrondies, ayant au plus 27 mm de diamètre. La face proximale porte une épithèque basale à grosses rides concentriques. De jeunes colonies comprennent un polypiérite central hexagonal entouré d'une couronne de six polypiérites marginaux. Cette disposition est celle de *Pleurodictyum petrii*

Maurer et de jeunes *P. lenticulare* Hall. Cette symétrie radiaire est parfois rompue par l'apparition de jeunes calices entre les calices périphériques. Le diamètre calicinal est de 9 mm; les septes ainsi que les planchers calicinaux sont granuleux mais à granules plus petits que chez les deux espèces précédentes. Les pores calicinaux sont nombreux et disposés en rangées alternantes.

Les colonies proviennent d'argiles à gypse de la base du Dévonien (Gédinnien ?) d'Oudei Sekkoum, Zemmour (Mauritanie septentrionale, Matériel Sougy).

4. *Pleurodictyum* sp. — Colonies plates de 1,5 à 2 mm d'épaisseur et de 6 à 10 mm de diamètre. Extérieurement ces colonies ressemblent à *Cleistopora smithi* Le Maître. L'épithèque basale présente des rides concentriques festonnées. Les calices hexagonaux, très réguliers, ont 6 à 10 mm de diamètre. Les planchers calicinaux sont granuleux.

Gisement : Couvinien inférieur de l'Erg el Djemel (Sud-Oranais).

B. Caractères internes. — Seul, *P. rosaceum* présente des planchers peu nombreux, les trois autres espèces en sont dépourvues.

Microstructure. — Les lames minces prélevées dans les colonies ci-dessus décrites montrent toutes une microstructure acanthinée, différente toutefois suivant les espèces. C'est ainsi que les parois des polypiérites et les planchers calicinaux de *P. mauretanicum* sont faits de trébécules holacanthes courtes, de très petit calibre, prises dans un sclérenchyme lamellaire tandis que chez *P. rosaceum* les trabécules holacanthes, de taille variable peuvent atteindre jusqu'à 0,9 mm de longueur. De calibre irrégulier, elles se renflent en massue en leur extrémité distale, renflements saillant à l'extérieur sous forme de granules; elles sont obliques par rapport à la paroi des polypiérites. Chez *P. saourense*, elles ont un diamètre moindre, sont irrégulièrement réparties et en certains points, elles semblent bifurquées et disposées en petites touffes; ce sont sans doute des trabécules rhabdacanthes mais différentes de celles décrites par les auteurs. Le remplissage partiel des calices chez *P. saourense* est également formé de trabécules prises dans une masse de sclérenchyme.

Quant à *Pleurodictyum* sp. un fragment de lame mince montre des trabécules courtes, renflées distalement en massue et régulièrement assemblées par paires : ce sont des trabécules rhabdacanthes d'un autre type.

Cette microstructure du genre *Pleurodictyum* a été décrite pour la première fois, par Jones en 1944 pour *P. biferum*, colonie massive du Dévonien moyen de Wellington (Australie) (1). D'après cet auteur, les trabécules rhabdacanthes présentes chez cette espèce sont également différentes de celles décrites par D. Hill (2). Il est intéressant de constater que la microstructure de cette dernière espèce se distingue également de la structure type connue.

Conclusions. — 1° La microstructure du genre *Pleurodictyum* paraît maintenant bien établie. Elle consiste :

en trabécules holacanthes (*P. mauretanicum*, *P. rosaceum*);

en trabécules holacanthes et peut-être aussi en trabécules rhabdacanthes, ces dernières d'un type spécial (*P. saourense*);

en trabécules rhabdacanthes différentes aussi de celles déjà connues (*P. sp.* et *P. biferum*).

2° Il s'ensuit qu'il existe chez les Polypiers tabulés dévoniens des agencements, des groupements de trabécules autres que ceux qui ont déjà été reconnus.

3° Des auteurs faisant tomber en synonymie les genres *Pleurodictyum* et *Michelinia*, il reste à étudier d'une façon minutieuse la microstructure de ce dernier genre. Ceci permettrait de savoir s'il y a lieu ou non de maintenir l'autonomie de ces deux genres.

(1) O. A. Jones, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, 77, 1944, p. 37.

(2) D. Hill, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Séries B, *Biological Sciences*, 226, n° 534, 1936, p. 189-217.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La capacité en eau de limbes foliaires de Graminées*. Note (*) de M. **André Lapeyronie**, présentée par M. Roger Heim.

La capacité en eau à saturation d'un limbe foliaire peut être déterminée à partir d'échantillons pris dans la nature. Elle permet de préciser les conditions (notamment hydriques) dans lesquelles s'est effectué le développement d'une feuille.

La capacité en eau d'une feuille est le maximum de quantité d'eau retenu par cette feuille dans les conditions de saturation précisées ci-dessous et ramenée à l'unité de matière sèche.

Elle correspond au rapport $k = [(S - m.s.)/m.s.]$, S étant le poids de l'organe vivant saturé d'eau; m. s. le poids de la matière sèche correspondante.

Les limbes foliaires, prélevés à la même heure et sectionnés au niveau de la ligule, sont mis à tremper par la base dans 4 ou 5 mm d'eau, pendant 24 h, à l'obscurité à température constante (20°) et en atmosphère saturée.

La pesée (balance de torsion) de l'organe saturé, dont la base mouillée a été ressuyée délicatement entre deux buvards, permet de déterminer le poids S.

La teneur en matière sèche est déterminée par dessiccation à poids constant, à l'étuve à 101°.

Dans les conditions de saturation précisées la capacité en eau mesure la totalité de l'eau que peut absorber le limbe, que cette eau se trouve retenue seulement par des forces capillaires dans les vaisseaux ou les méats cellulaires ou qu'elle se trouve mieux fixée à l'état d'eau d'imbibition ou de constitution.

Ce rapport a été utilisé par certains auteurs, notamment sur des plantes xérophytes : Runyon (1) ou Killian (2), et sur des gazons de mousses et de lichens [Stocker (3)].

Nous pensons que son intérêt réside dans les propriétés suivantes :

1° La capacité en eau à saturation est indépendante des conditions du prélèvement. Une pluie ou un arrosage la veille de la mesure ou une dessiccation de quelques heures qui reste réversible n'influent pas sur ce rapport. Les feuilles de graminées partiellement desséchées ont la possibilité de reprendre même après plusieurs heures de dessiccation la totalité de leur eau de saturation.

2° La valeur de k ne dépend pas de la quantité absolue de matière sèche formée ou de la longueur de la feuille considérée, comme le montre le tableau I. Dans celui-ci sont comparées les capacités des limbes des premières feuilles de deux lots de blé tendre (var. Étoile de Choisy) cultivés en laboratoire et en pots dans des conditions identiques, l'humidité de la terre lors du semis différant seule.

TABLEAU I.

Humidité de la terre au semis, le 17 janvier 1958.	Humidité de la terre au prélèvement, le 4 février 1958.	m. s. (mg) (*).	k.	Longueur du limbe (cm).
10 %	8 %	8,2	8,6	13
		7,3	8,7	12,5
20 %	17,5 %	7,8	11,5	12
		8,5	11,4	12

(*) Ces chiffres correspondent à des moyennes de trois échantillons.

On voit que le coefficient k très différent dans les deux lots ne dépend pas de la longueur du limbe ou de la quantité de matière sèche élaborée, puisque ceux-ci sont les mêmes dans les deux cas, mais de propriétés acquises au cours de la croissance dans des conditions hydriques différentes.

3° Le coefficient k est à peu près déterminé par un limbe foliaire donné. Il ne dépend donc pas du stade d'évolution de la plante et varie, en général, peu au cours du développement s'il n'y a pas de perturbations hydriques importantes.

Les résultats suivants (tableau II) donnent les valeurs moyennes du coefficient k de limbes foliaires des 4ᵉ feuilles prélevées à des dates différentes au printemps 1956 sur les tiges principales d'une culture d'orge d'hiver (*Hordeum hexastichum* var. Hâtif de Grignon).

TABLEAU II.

	Élongation de la tige principale.		Gonflement de la dernière gaine.	Fin de floraison.	Maturation (grain laiteux).
Date	14 avril	21 avril	23 avril	15 mai	21 mai
k	4,6	4,7	4,4	4,4	4,5
Nombre d'échantillons	(5)	(4)	(9)	(8)	(3)

De même des prélèvements de limbes de la 6ᵉ feuille effectués le 12 mai dans cette même culture sur des plantes se trouvant à des stades différents montrent bien que k est indépendant du stade de développement.

Gonflement de la dernière gaine : 3,7-4,1, 3,8-4,2 (moy. : 4,0);

Sortie de l'épi : 3,8-4,1-3,5 (moy. : 3,8);

Début de floraison : 3,8;

Floraison : 4,1-4,3-3,9 (moy. : 4,1);

Fin de floraison : 3,9-4,0-4,0 (moy. : 4,0).

Cette relative constance du coefficient k sur une même feuille se retrouve au cours de la période d'activité dans nos expériences en pots pour les limbes des 1ʳᵉ, 2ᵉ et 3ᵉ feuilles. Cependant, une régulation de cette capacité en eau est possible chez certaines espèces ou variétés.

4° La capacité en eau dépend essentiellement de *l'eau disponible pour la feuille lors de sa formation.*

a. Les valeurs du coefficient k augmentent avec les valeurs de l'humidité du sol où les plantes se sont développées comme le montrent les résultats du tableau I.

b. Dans une même plante effectuant sa croissance sans variations excessives (eau, lumière, chaleur) la capacité en eau des limbes est d'autant plus faible qu'on considère des feuilles insérées plus haut sur la tige.

Exemple : Valeurs moyennes de la capacité en eau des limbes foliaires de feuilles prélevées à différents niveaux sur les tiges principales de la culture d'orge dont il a été question au paragraphe 3.

Rang de la feuille à partir du sol : 4e, 5e, 6e et 7e feuilles;

Valeur du k du limbe correspondant : 5,4, 4,5, 4,0 et 3,2.

On peut supposer que le flux d'eau qui arrive aux feuilles de niveau de plus en plus élevé est de plus en plus réduit.

c. Expérimentalement, il est possible par arrosage d'augmenter ce flux et d'*inverser le gradient normal* de capacité en obtenant, chez les 2e ou les 3e feuilles, un coefficient k supérieur à celui des feuilles inférieures, ce que nous montrerons dans une Publication ultérieure.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) E. RUNYON, *Bot. gaz.*, 97, 1936, p. 58.

(2) CH. KILLIAN, *Rev. gén. Bot.*, 54, 1947, p. 81.

(3) O. STOCKER, *Handbuch der pflanzenphysiologie*, III, *Wasseraufnahme und Wasserspeicherung hei Tallophyten*, p. 167.

(*École Nationale d'agriculture de Rennes.*)

PHYTOCHIMIE. — *Sur les constituants chimiques de* Menabea venenata *Bn.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

En étudiant les produits toxiques des racines de *Menabea venenata*, plante connue à Madagascar sous le nom de faux tanghin et utilisée comme poison d'épreuve, nous avions établi il y a quelques années [1] que la toxicité de ces racines était due à la très importante quantité de produits digitaliques qu'elles contenaient. Nous n'avions pu cependant, ni par les techniques chromatographiques, ni par l'emploi de solvants variés, ni par la précipitation tanique, obtenir des fractionnements constitués par des corps purs; mais l'hydrolyse de toutes les fractions du bloc digitalique par les acides minéraux dilués aboutissait à un mélange de génines digitaliques dont la digitoxigénine formait la portion majeure.

Nous avons d'ailleurs constaté depuis que cette hydrolyse peut être obtenue avec des solutions diluées d'acide acétique et même plus simplement par chauffage avec l'eau bouillante : il y a dans ce cas toujours formation de digitoxigénine.

Ayant reçu un nouveau lot de racines de *Menabea*, nous avons repris notre travail dans l'espoir d'isoler les corps précurseurs de la digitoxigénine. Or, à notre grande surprise, l'hydrolyse (par les acides dilués, ou par l'eau bouillante) du bloc des digitaliques de ces nouvelles racines ne nous a pas donné trace de digitoxigénine; mais la chromatographie sur alumine de la solution chloroformique du bloc des génines fournit abondamment, avec un rendement atteignant 3 % du poids des racines sèches, une génine isomère de la digitoxigénine. Cette génine ne s'identifiant à aucune des génines décrites, nous proposons de lui donner le nom de ménabégénine.

La ménabégénine est assez facilement isolée grâce à la propriété qu'elle a de donner avec le chloroforme une combinaison cristalline peu soluble dans le chloroforme froid :

$C_{23}H_{34}O_4.CHCl_3$($CHCl_3$ 24,3; C 58,3; H 7,0; calculé, $CHCl_3$ 24,2; C 58,1; H 7,1); $[\alpha]_D^{23}$+20°,9 (CH_3 OH).

Cette combinaison retient énergiquement son chloroforme, mais on peut obtenir aisément un produit exempt de solvant par recristallisation dans l'acétate d'éthyle. La ménabégénine ainsi obtenue, F 190-192°, $[\alpha]_D^{26}$ + 26°,9 ± 1 (CH_3OH), correspond bien à la formule $C_{23}H_{34}O_4$ (C 73,5; H 9,0; calculé, C 73,7; H 9,1). Elle colore, comme tous les digitaliques, les réactifs nitrés classiques : métadinitrobenzène, acide dinitrobenzoïque, dinitronaphtalène, nitroprussiate de sodium, etc. Mais il est remarquable qu'elle ne donne pas la réaction de Liebermann. Son spectre infrarouge possède les bandes d'absorption caractéristiques des génines digitaliques

en C_{23}. Chromatographiée sur papier imprégné de formamide, elle se déplace un peu plus lentement que la digitoxigénine (phase mobile : benzène-chloroforme-acide acétique, 74, 24,2).

La ménabégénine possède une fonction lactonique aisément saponifiable, cependant son indice de saponification, 350, est un peu plus faible que l'indice théorique, 374. A l'encontre de ce qui se passe avec la digitoxigénine, cette saponification ne conduit pas à un dérivé iso, mais au sel d'un acide bien cristallisé $C_{23}H_{36}O_5$, F 225°, $[\alpha]_D^{25}$ 20°,9 (CH_3OH). C 70,4; H 9,2; calculé, C 70,4; H 9,3, qui donne toujours les colorations habituelles des digitaliques avec les réactifs nitrés.

La ménabégénine possède un hydroxyle aisément estérifiable. Elle fournit un monoacétate par acétylation pyridinée $C_{25}H_{36}O_5$, F 170°/242-244°, $[\alpha]_D^{21}$ 27°,4 ± 1 ($CHCl_3$), C 72,08; H 8,9; calculé C 72,11; H 8,7. Par benzoylation pyridinée, on obtient sans difficulté un monobenzoate très peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition : $C_{30}H_{38}O_5$, F 285-290°. C 75,1; H 7,9; calculé 75,2; H 7,9.

L'existence d'un hydroxyle tertiaire dans la ménabégénine résulte du fait que, par longue ébullition de la solution alcoolique de cette génine en présence des acides minéraux, elle conduit à une anhydrogénine α, $C_{23}H_{32}O_3$, F 170°, $[\alpha]_D^{25}$ 98°,3 ± 2 ($CHCl_3$), C 77,6; H 9,1; calculé, C 77,5; H 9,1. En réalité, il se forme au cours de cette réaction une petite quantité d'une anhydrogénine β isomère qu'on peut obtenir plus aisément par l'anhydrisation classique avec l'oxychlorure de phosphore en milieu pyridique : F 158°; $[\alpha]_D^{23}$ 52°,9 ± 2 ($CHCl_3$).

Comme toutes les génines digitaliques, la ménabégénine possède une double liaison et fixe deux atomes d'hydrogène en présence de nickel Raney : on aboutit en réalité à un mélange de deux dihydroménabégénines sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

La ménabégénine, administrée à des chats ou à des grenouilles, s'est révélée non toxique et dépourvue de propriétés cardiotoniques. Les essais physiologiques ont été faits par K. K. Chen à Indianapolis.

Pour expliquer la discordance qui existe entre les résultats décrits dans la présente Note et ceux relatés en 1952 [1], deux hypothèses peuvent être envisagées. On peut tout d'abord penser que, dans les racines examinées récemment, les dérivés de la digitoxigénine ont été isomérisés sous l'action d'une enzyme de la même façon que sont isomérisés certains dérivés de la strophanthidine en dérivés de l'allostrophanthidine. Mais cette dernière isomérisation n'a lieu qu'en présence d'eau : or nos racines, reçues sèches, avaient été traitées immédiatement par des solvants détruisant les enzymes. On peut aussi envisager qu'il existe deux espèces ou tout au moins deux variétés différentes de *Menabea venenata* [2]. R. Decary m'avait signalé [3] en 1950 qu'il existait à son avis deux formes de *Menabea* : l'une, connue sous le nom de *fio-fio*, qui croît en pays Androy, l'autre qui croît en pays

Sakalave où elle est appelée *kisompa* ou *kisopa*. Selon R. Decary le *fio-fio* est nettement plus lianoïde que le *kisompa*. En consultant l'herbier du Muséum nous avons en effet constaté que les échantillons recueillis au Sud de Madagascar ont des feuilles nettement plus allongées que celles des exemplaires typiques récoltés dans le Ménabé. Une indication manuscrite de H. Perrier de La Bâthie désigne d'ailleurs dans cet herbier les échantillons recueillis dans le Sud sous le nom de *Menabea venenata* var. *angustifolia*.

Comme les racines examinées au cours de ce travail provenaient de la région de Tuléar, il est à peu près certain qu'elles correspondent à cette variété, ce qui expliquerait peut-être les discordances observées au cours de nos travaux.

Nous donnerons dans une prochaine publication, la constitution de la ménabégénine.

(1) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1802.

(2) Espèce décrite en 1890 par Baillon sur des échantillons recueillis par Grandidier.

(3) Communication personnelle.

ZOOLOGIE. — *Étude et reconstruction graphique des néphridies de* Sabella pavonina *Savigny (Annélide Polychète)*. Note de M[me] **Noémi Koechlin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les néphridies des Sabelles sont décrites avec précision grâce à une reconstruction graphique et à des coupes histologiques. Plusieurs zones sont caractérisées par leur situation et la nature des épithéliums.

Les néphridies thoraciques des Sabelles ont été décrites sommairement par quelques auteurs [Cosmovici, 1880 (1); Soulier, 1903 (2); Fage, 1906 (3); Thomas, 1940 (4)]. Plus récemment Krisnan (1950) (5) a précisé la morphologie de tels organes chez quelques Sédentaires. On sait que, parmi ces derniers, dans les espèces à régions différenciées, les néphridies ne sont plus typiquement métamérisées, mais réduites en nombre et localisées dans la zone thoracique. Chez les Sabelles adultes, les néphridies sont représentées par deux masses symétriques, exceptionnellement grandes, situées de part et d'autre du tube digestif; elles occupent toute la longueur du thorax et celle de trois ou quatre segments abdominaux. Ces organes, mis à nu sur le vivant, apparaissent comme de gros boyaux lobés verts ou brunâtres, qui comblent tout l'espace libre de la cavité générale; ils débouchent en avant par un canal et un pore commun. La complexité de l'organe a rendu nécessaire une reconstruction graphique, réalisée ici selon la méthode de His.

La reconstruction a été effectuée d'après les coupes sériées transversales (à 5 μ) d'une Sabelle dont les néphridies avaient 12 mm de long; 300 dessins ont été relevés. La figure 1 montre la projection sur un plan, par la face dorsale. L'étude histologique détaillée a été poursuivie parallèlement sur coupes transversales et longitudinales. Ces méthodes m'ont permis de reconnaître avec précision les différentes parties de la néphridie, d'établir les rapports de celles-ci entre elles et de distinguer des zones épithéliales caractéristiques.

Les deux néphridies émettent chacune, antérieurement, un tube étroit; les tubes, droit et gauche, se réunissent, dans un plan médian et dorsal, en un court canal unique qui débouche à l'extérieur par un pore situé contre l'insertion du panache. L'observation portera sur la néphridie droite dessinée sur la figure et aura le pore excréteur pour point de départ; le courant fonctionnel réel est indiqué par des flèches.

Le canal excréteur commun chemine dans le plan transversal et s'élargit brusquement pour s'aboucher à la branche montante, volumineuse et plurilobée, qui constitue la portion la plus importante de la néphridie. Cette branche longe le tube digestif et occupe toute la longueur des segments thoraciques; elle se poursuit dans les segments abdominaux et se termine par une poche de contours moins tourmentés. Au niveau du 8e métamère

émerge la branche descendante, étroite et plus uniforme, repliée en U sur la précédente. Vers l'avant, la branche descendante contourne ventralement la branche montante, puis se replie à nouveau sur sa face dorsale, tout en s'élargissant en un pavillon profond fortement cilié qui s'ouvre latéralement dans le cœlome antérieur.

Le pore excréteur de la néphridie s'ouvre dorsalement près de la masse nerveuse cérébroïde. Le canal commun (1), situé sous l'épiderme, longe le sillon copragogue. La bifurcation a lieu au sein du premier métamère.

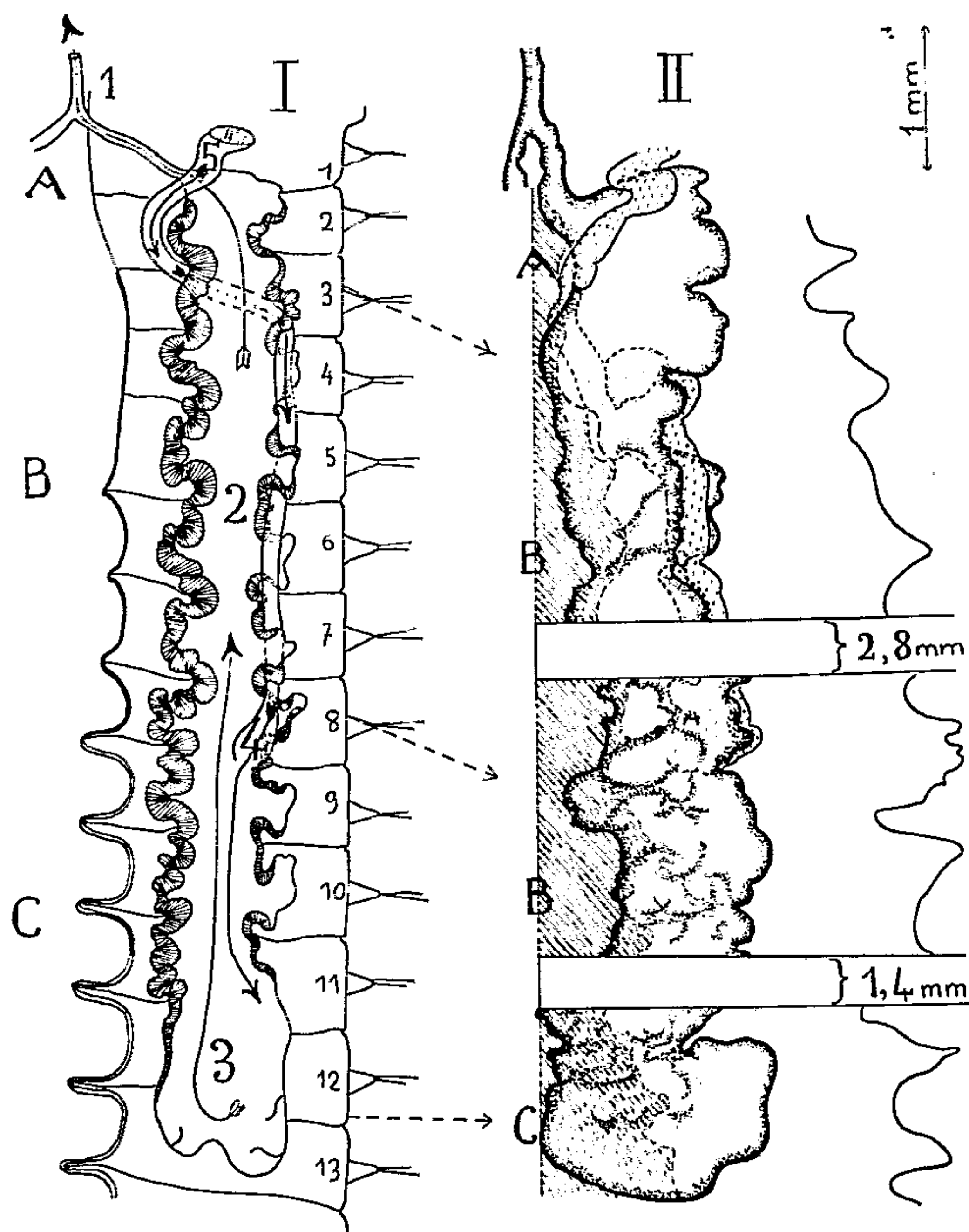


Fig. 1. — Schéma de la néphridie droite, en coupe dorso-frontale.
1, pore excréteur et tube commun; 2, branche montante; 3, sac commun; 4, branche descendante; 5, pavillon cilié; A, œsophage; B, estomac; C, intestin.

Fig. 2. — Reconstruction graphique : néphridie droite en vue dorsale.
La reconstruction n'est pas représentée en totalité, faute de place; les parties dessinées sont indiquées par rapport au schéma.

Ce rameau latéral se rebrousse vers le haut en suivant la courbe de la gouttière dorsale, puis il s'insinue entre la masse musculaire et l'épiderme. Ayant contourné le muscle, le canal aboutit dans la branche montante; celle-ci (2) forme un sac multilobé, côtoyant l'œsophage, l'estomac et le début de l'intestin. Sur coupe frontale, elle occupe en largeur les 2/3 de l'espace cœlomique droit; elle est maintenue en place par les dissépiments qu'elle traverse. Les lobes sont encore plus nombreux au niveau des dissépiments; ces derniers s'accolent à la fine musculature du sac

néphridien et s'intriquent de telle sorte avec les replis qu'on ne parvient plus à les distinguer les uns des autres. La branche montante est essentiellement tapissée par un épithélium à cellules longues, en massue, à gros noyau clair basal et à cytoplasme bourré de granulations très colorables. Disposées régulièrement du côté interne, elles sont plus rares du côté externe; elles garnissent également les nombreux lobes qui accompagnent les bords d'un dissépiment. Dans l'ensemble, les cellules en massues sont liées aux portions boursouflées du sac alors que l'épithélium des parois lisses est plus plat et à cytoplasme moins granuleux.

Au niveau où branches montante et descendante s'accolent, on distingue une seule zone musculaire qui paraît commune; dans ces régions, l'épithélium néphridien se réduit à un mince liséré cytoplasmique muni de rares noyaux aplatis. Le sac commun (3), inclus dans les premiers métamères abdominaux, a une paroi qui s'amincit de plus en plus vers le fond; son épaisseur est alors égale à celle des dissépiments. A ce niveau les dissépiments sont plus minces qu'antérieurement, qu'il s'agisse de leur revêtement cellulaire ou de leur musculature. Les contacts entre les dissépiments, les cellules libres locales, la néphridie et enfin les vaisseaux sanguins (capillaires et sinus péri-intestinal) suggèrent la possibilité d'échanges.

La branche descendante (4), externe, se raccorde au sac terminal commun dans le 8e métamère (cas figuré). Elle est étroite, cylindrique, rectiligne et accolée sur une grande longueur à la branche principale. Vers l'avant, elle s'enroule autour de cette dernière et se transforme en un tube élargi jusqu'à son orifice. Ce conduit (5) possède des cellules de revêtement petites, à gros noyaux chromatiques et à très longs cils, plus ou moins agglomérés en flammes vibratiles; la ciliature s'interrompt sur le bord de l'ouverture. L'épithélium de la branche elle-même est régulier et cilié, à noyaux très colorables, logés aux pôles supérieurs des cellules. Au confluent des deux branches, il y a transition progressive d'un épithélium à l'autre.

En conclusion, les deux branches des néphridies thoraciques de Sabelle n'ont ni même valeur, ni même structure, ni probablement même fonction. Le sac commun se singularise par un amincissement des parois et il est certain que les rapports locaux entre néphridies, tube digestif, dissépiments, cellules libres et vaisseaux retiendront mon attention. Pour le moment, des observations détaillées dans le sens histologique, cytologique et histochimique sont en cours.

(1) L. C. Cosmovici, *Comptes rendus*, 88, 1870, p. 393.
(2) A. Soulier, *Inst. Zool. Montpellier*, Cette, 1891, Trav. nº 2, p. 310.
(3) L. Fage, *Ann. Sc. Nat. Zool. Paris*, 9e série, 1906, p. 261.
(4) J. G. Thomas, *L. M. B. C. Memoirs* (*Pomatoceros*), Liverpool, 33, 1940.
(5) G. Krishnan, *Proc. Nat. Inst. Sc. India*, 16, 1950, p. 30.

ANTHROPOLOGIE. — *Les variations de la stature en fonction des milieux socio-professionnels.* Note (*) de M[lles] **Marie-Claude Chamla**, **Paulette Marquer** et M. **Jean Vacher**, présentée par M. Louis Fage.

Une enquête effectuée sur environ 1 000 sujets français d'origine métropolitaine a montré qu'il existe encore actuellement des différences de stature en fonction de la profession et par extension du niveau de vie, et que ces différences sont indépendantes des influences raciales.

Les nombreux travaux qui, depuis plus d'un siècle, en France et dans les pays étrangers ont été consacrés au problème des rapports entre la stature et le milieu s'accordent tous pour signaler une différence de taille variant de 2 à 6 cm entre les classes aisées et les classes pauvres. Les intellectuels sont plus grands que les ouvriers et l'on constate un abaissement progressif de la taille, parallèle à la hiérarchisation des professions.

Afin de préciser les apports respectifs de la race et du milieu dans la détermination de la taille, nous avons examiné, au cours d'une enquête anthropologique sur la population de la région parisienne, 556 hommes et 435 femmes, classés en cinq catégories suivant le code de l'Institut National d'Études démographiques [1] : I. Cadres supérieurs : professions libérales, fonctionnaires supérieurs, industriels, étudiants; II. Cadres moyens : techniciens, professeurs techniques, agents de maîtrise; III. Commerçants et artisans (non représentée chez les femmes); IV. Employés et contremaîtres; V. Manœuvres et ouvriers spécialisés.

Tableau I.

Indice céphalique, moyennes.

Hommes.

	N.	$M \pm \sigma_M$.	Min.	Max.	σ.	V %.
I	73	80,7 ± 0,3	74,2	90,6	3,21	3,9
II	68	79,9 ± 0,4	72	88,8	3,69	4,6
III	98	80 ± 0,3	71,1	89	3,55	4,4
IV	80	80,4 ± 0,4	72	91,3	3,84	4,7
V	231	80,3 ± 0,2	70,6	88,8	3,69	4,5

Femmes.

	N.	$M \pm \sigma_M$.	Min.	Max.	σ.	V %.
I	81	81,3 ± 0,3	68,4	91,3	3,53	4,3
II	91	81,3 ± 0,4	72,9	90,9	4,1	5
III	-	-	-	-	-	-
IV	173	81,2 ± 0,2	73,1	91,3	3,37	4,1
V	82	81,4 ± 0,3	75	89,6	3,55	4

Les sujets sont âgés de 20 à 60 ans et constituent une population très mélangée, originaire de la plupart des provinces de la France, plus particulièrement de l'Ouest, du Centre et du Nord-Est. Toutefois la répar-

tition raciale à l'intérieur de chaque catégorie est sensiblement équilibrée : dominance des grands mésocéphales bruns et des grands brachycéphales bruns encadrés par des pourcentages plus faibles des représentants des autres zones anthropologiques de la France ([2]).

Dans les deux sexes chaque catégorie possède des moyennes voisines, ne révélant d'excédent ni pour les dolichocéphales, ni pour les brachycéphales. Contrairement à une opinion assez répandue. les cadres supérieurs ne sont pas plus dolichocéphales que les ouvriers.

TABLEAU II.

Stature, moyennes masculines.

	N.	$M \pm \sigma_M$.	Min.	Max.	σ.	V %.
I	79	172,1 ± 0,7	154,7	187,4	6,29	3,6
II	68	171,3 ± 0,7	161,4	187,8	5,93	3,4
III	98	169,6 ± 0,6	157,2	186,9	6,32	3,7
IV	80	169 ± 0,6	154,9	188,5	5,74	3,3
V	231	167,9 ± 0,3	150,6	186,7	6,01	3,5

Les moyennes montrent une décroissance régulière de la taille de la catégorie I à la catégorie V, mais les différences ne se révèlent vraiment significatives qu'entre les catégories assez éloignées les unes des autres. Les cadres supérieurs présentent la stature la plus haute avec 2 % de petites tailles et 59 % de grandes tailles. Les cadres moyens accusent une légère diminution : 1 % de petites tailles et 57 % de grandes tailles. Les commerçants et les employés viennent ensuite avec une moyenne équivalente traduisant déjà une chute plus sensible de la stature : 4 % de petites tailles et 47 % de grandes tailles. La moyenne la plus basse est trouvée chez les ouvriers qui ne comprennent plus que 35 % de grandes tailles.

TABLEAU III.

Stature, moyennes féminines.

	N.	$M \pm \sigma_M$.	Min.	Max.	σ.	V %.
I	88	159,7 ± 0,6	143,6	171,5	5,93	3,7
II	92	161 ± 0,5	145,4	173,5	5,34	3,3
IV	173	158,9 ± 0,4	145,7	174,6	5,81	3,6
V	82	156,6 ± 0,5	144,4	170,5	5,31	3,3

Pour les femmes, les résultats sont dans l'ensemble semblables à ceux des hommes, mais les tailles ne s'échelonnent pas de façon aussi progressive. Seules les ouvrières se détachent des autres catégories par une taille franchement plus petite. Il semble qu'il y ait du côté féminin une stratification professionnelle moins rigoureuse.

D'une façon générale, la taille a augmenté chez les ouvriers comme chez les intellectuels d'environ 3 cm en moyenne depuis le siècle dernier, mais on n'observe aucune diminution dans l'écart relevé entre ces deux catégories extrêmes.

Enfin, on retrouve des différences analogues entre les enfants appartenant à des milieux aisés et à des milieux pauvres; certains auteurs les signalent même dès la naissance.

Les facteurs invoqués pour rendre compte des variations de la taille suivant le milieu sont très nombreux mais de valeur inégale et souvent entachés de parti pris. Le facteur racial doit être éliminé des causes susceptibles de provoquer le phénomène, comme le prouvent les résultats concordants trouvés dans divers pays, sur des séries variées, homogènes et hétérogènes. On peut également écarter définitivement ou considérer comme ayant joué un rôle très minime : les sports, le degré d'urbanisation (les différences de stature suivant les professions sont les mêmes chez les ruraux et chez les citadins), la sélection professionnelle (une sériation professionnelle poussée aboutit à des résultats incohérents) et le métissage (les différences restent inchangées qu'il s'agisse de groupes « purs » ou mélangés).

Par contre, deux éléments se dégagent comme singulièrement actifs : l'alimentation et le travail physique. Les enquêtes alimentaires effectuées dans différents pays mettent en évidence des carences significatives en substances nécessaires à la croissance dans l'alimentation des milieux pauvres et la preuve expérimentale que des modifications dans le régime alimentaire des enfants appartenant à ces milieux produisent une augmentation de leur taille. Ce ne serait pas tant la quantité que la qualité de la nourriture qui devrait être mise en cause. De même la précocité du travail chez les enfants de ces mêmes milieux, surtout aux siècles passés, et la fatigue qu'elle entraîne ont certainement contribué à modifier leur rythme normal de croissance.

La différence se marquant dès la naissance, il faut reconnaître que le processus est partiellement héréditaire et que l'incidence maternelle peut jouer un rôle important. La solution la plus logique, bien qu'elle ne soit guère orthodoxe du point de vue actuel de la génétique, consiste à admettre que le milieu peut à la longue et par actions répétées agir sur certains caractères morphologiques et les transformer lentement.

En résumé, l'écart de taille observé depuis plus d'un siècle entre les cadres supérieurs et les ouvriers est demeuré sensiblement le même, l'abaissement progressif de la taille suivant les catégories socio-professionnelles est plus net chez les hommes que chez les femmes, enfin la différence est indépendante de la race.

(*) Séance du 13 avril 1959.
(1) G. SUTTER, R. IZAC et T. N. TOAN, *Population*, n° 3, 1958, p. 389.
(2) H. V. VALLOIS, *Anthropologie de la population française*, Paris, Didier, 1943.

(*Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme.*)

EMBRYOLOGIE. — *Influence de l'excision du rhombencéphale et du mésencéphale sur la morphogenèse du crâne chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. JEAN SCHOWING, présentée par M. Robert Courrier.

L'excision du rhombencéphale entraîne une modification générale du crâne, avec atrophie des os pariétaux. Ces os disparaissent si l'on supprime le rhombencéphale en même temps que le mésencéphale.

Strudel a montré, en 1953 [1], que l'absence du tube médullaire entraîne la disparition des neurarcuaux. Une partie des corps vertébraux se développe autour de la chorde dorsale. Le tube nerveux peut être considéré comme l'inducteur de la région dorsale des vertèbres.

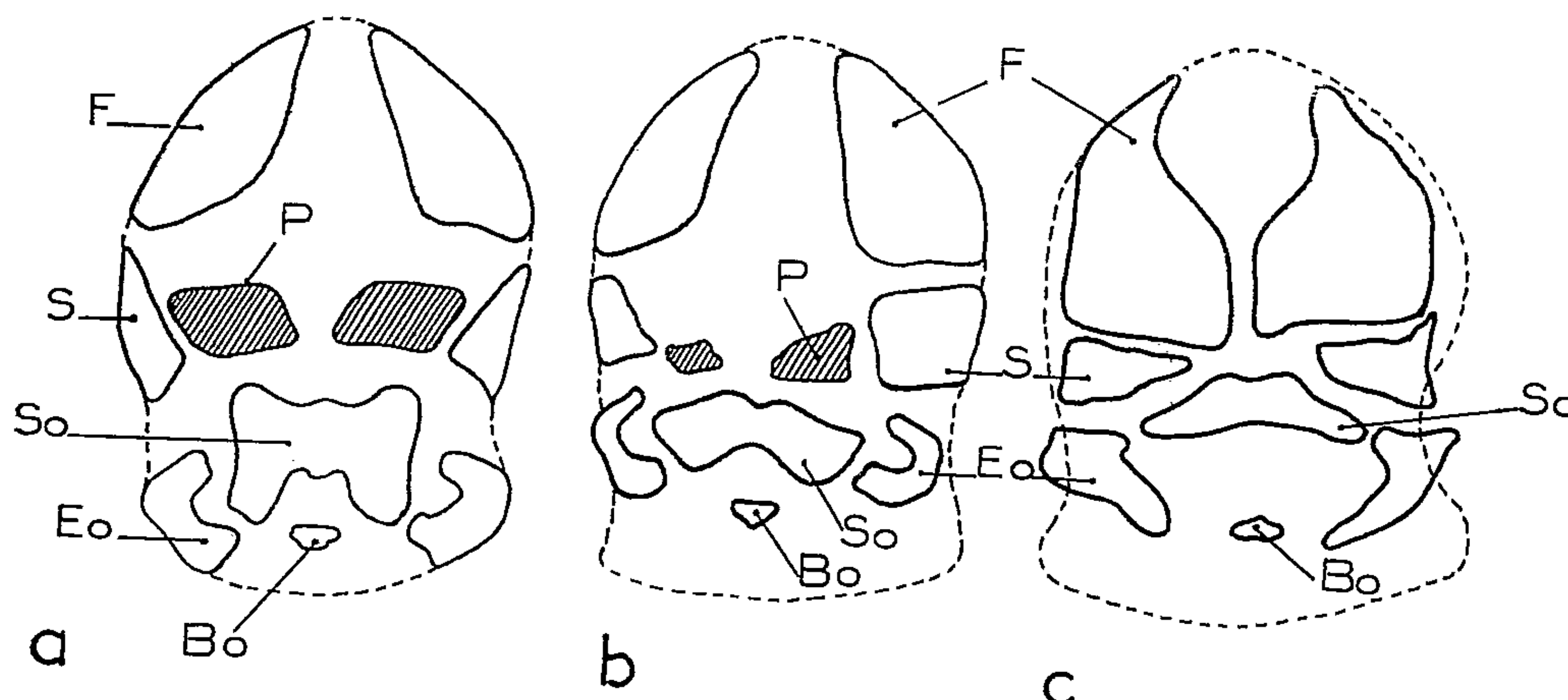


Fig. 1. — Schéma de la partie postérieure de la tête.

Nous nous sommes demandé si l'encéphale possède le même pouvoir inducteur sur la morphogenèse de la voûte crânienne.

Les opérations sont faites sur des embryons de Poulet à 45 h d'incubation [stades 11 à 13 de Hamburger et Hamilton [2]]. Les excisions sont réalisées chirurgicalement au moyen de microscalpels spécialement adaptés. Les embryons sont extraits de l'œuf entre 14 et 18 jours, puis préparés selon la méthode de Hollister [3], qui met en évidence les différentes pièces osseuses du squelette crânien.

1. *Excision du rhombencéphale.* — L'excision du rhombencéphale amène peu de modifications de la voûte crânienne. Tous les embryons étudiés présentent les mêmes caractères, et leur étude a montré que la courbure aiguë de la tête ne se produit pas, ce qui confirme les observations de W. Huber [4] en 1957. On remarque un sillon peu profond à l'emplacement du rhombencéphale et au niveau de l'opération. *Le bec supérieur est toujours plus court que le bec inférieur.*

L'étude du squelette nous montre que le plancher du crâne n'est pas très affecté par l'intervention (*fig.* 1 *b* et 2 *b*). On remarque simplement des déformations au niveau des vésicules auditives (Va), provenant probablement de lésions opératoires.

Les os frontaux (F) sont normaux, de même que les squamosaux (S) qui s'articulent normalement aux carrés. Ceux-ci sont absolument intacts. Les os pariétaux (P) sont plus ou moins réduits dans tous les cas. Ce sont eux les plus affectés par l'intervention. Le complexe occipital (Bo, Eo, So) est entier. Seuls les supraoccipitaux (So) ont subi un déplacement et se

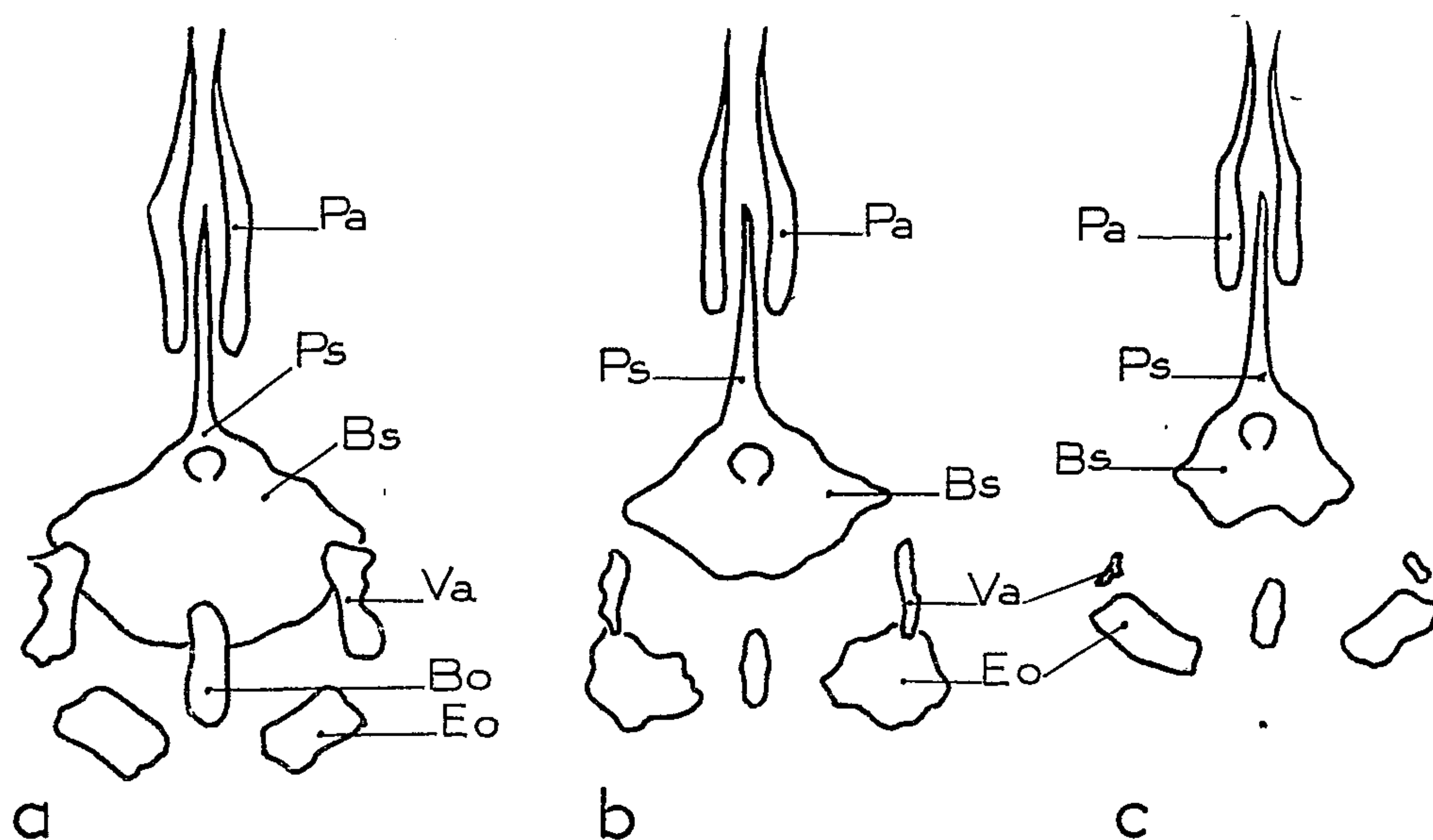


Fig. 2. — Schéma du plancher crânien.
a. Embryon normal; *b*. Embryon sans rhombencéphale;
c. Embryon sans rhombencéphale ni mésencéphale.
F, frontal; S, squamosal; P, pariétal; Bo, basioccipital; Eo, exoccipital;
So, supraoccipital; Pa, palatin; Ps, parasphénoïde; Bs, basisphénoïde; Va, vésicule auditive.

trouvent directement en arrière des pariétaux. Ce déplacement est dû vraisemblablement au télescopage de l'ensemble au niveau des parties manquantes.

2. *Excision du mésencéphale et du rhombencéphale.* — Pour compléter cette série d'observations, nous avons pratiqué d'autres expériences consistant à supprimer en même temps le rhombencéphale et le mésencéphale. Cette intervention, plus importante que la précédente, entraîne les mêmes malformations externes : dépression de la voûte crânienne au niveau des parties excisées, bec supérieur plus court. Le crâne semble raccourci, comparé à celui d'un embryon normal, et, dans tous les cas, on note une diminution de taille de la tête.

Le plancher du crâne comprend toutes ses pièces. Les palatins (Pa) sont normaux, de même que le parasphénoïde (Ps). Le basisphénoïde (Bs) est sensiblement réduit et vient à la rencontre des vésicules auditives qui sont déformées et très réduites, probablement par suite de l'intervention.

Les os frontaux (F) forment une couronne enveloppant ce qui reste du cerveau, c'est-à-dire le télencéphale. Ils se rejoignent à la partie postérieure. Les squamosaux (S) sont en place et sensiblement réduits. Néanmoins, ils s'articulent normalement aux carrés qui n'ont subi aucun contre-coup de l'intervention. *Les pariétaux ont disparu*; nous ne les avons observés dans aucun cas. Le complexe occipital est légèrement déformé, notamment au niveaux des supraoccipitaux qui semblent avoir été entraînés vers l'avant. Ils épousent la forme du tronc nerveux distal arrondi en massue.

Dans toutes ces expériences, la mandibule n'est pas affectée par l'intervention, malgré le raccourcissement du bec supérieur. Les jugaux et quadratojugaux sont à peine arqués et viennent s'articuler antérieurement sur le complexe nasal.

Nous constatons que l'excision du rhombencéphale et du mésencéphale entraîne une modification générale des os du crâne et notamment des pariétaux. Ceux-ci sont atrophiés si l'on supprime le rhombencéphale seul, ils disparaissent si l'on supprime le rhombencéphale en même temps que le mésencéphale. Il y a donc une relation entre la présence du cerveau et la voûte crânienne, mais dans quelle mesure peut-on attribuer à l'encéphale un rôle d'inducteur dans la morphogenèse de la voûte crânienne ? Mis à part les pariétaux, les principales pièces osseuses sont présentes. Les remaniements et déformations qu'elles subissent peuvent être attribuées au tassement qui résulte de l'absence d'une partie importante de l'encéphale. Des expériences actuellement en cours permettront de savoir si l'ablation des parties antérieures de l'encéphale empêche la formation d'autres pièces de la voûte crânienne.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) G. STRUDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 132-133.
(2) V. HAMBURGER et H. HAMILTON, *J. Morphol.*, 88, 1951, p. 49-92.
(3) G. HOLLISTER, *Zoologica*, 12, 1934, p. 89-101.
(4) W. HUBER, *Arch. Anat. Micr. et Morph. exp.*, 46, 1957, p. 325-405.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Anomalies des arcs aortiques obtenues par l'action des rayons X sur le cœur de l'embryon de Poulet.* Note de M. **Georges Le Douarin** et Mme **Nicole Le Douarin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'irradiation du cœur de l'embryon de Poulet exerce une action tératogène sur les arcs aortiques, créant ainsi des dispositions vasculaires aberrantes. Les arcs 3 et 4, qui sont fonctionnels au moment de l'intervention, sont les plus fréquemment modifiés ou supprimés.

Le devenir normal des arcs aortiques de l'embryon de Poulet a pu être troublé par différentes techniques expérimentales, telles que des lésions à l'électrocautère (1) ou des ligatures d'arcs (2) chez des embryons jeunes. L'évolution de ces vaisseaux étant en relation avec l'organogenèse du cœur, il nous a paru intéressant d'étudier les modifications qu'elle subit après irradiation de la région cardiaque.

Les œufs ont été ouverts au troisième jour de l'incubation et l'irradiation localisée au cœur a été effectuée selon la technique mise au point par Ét. Wolff (3). L'emploi du localisateur interdisant la mesure précise de la dose de rayonnement reçue par l'embryon, c'est le temps d'irradiation qui a été pris comme critère de cette dose. Une irradiation de 6 mn sous une tension de 60 kV, et une intensité de 8 mA, permet d'obtenir, dans les conditions d'utilisation de notre appareil, un pourcentage notable de survie au-delà du 10e jour de l'incubation, et une proportion importante d'anomalies vasculaires chez ces survivants.

Sur 140 sujets irradiés, 42 ont pu être examinés au cours de la seconde moitié de la vie embryonnaire : 34 d'entre eux (soit 80 % environ) étaient porteurs de malformations du système artériel.

Ces anomalies peuvent être classées de la façon suivante, un même embryon pouvant en présenter plusieurs à la fois :

A. — *Anomalies portant sur des arcs subsistant normalement.*

Vaisseau anormal.		Nombre de cas.
Arc 4 droit	— arc absent	6
	— arc donnant la carotide	7
Troncs brachiocéphaliques aberrants		18
Arc 6 droit	— suppression	3
	— réduction du diamètre	6

B. — *Persistances de vaisseaux devant normalement disparaître.*

Persistances anormales.		Nombre de cas.
Racines aortiques	— à droite	13
	— à gauche	7
	— bilatéralement	3
Arc 4 gauche		7
Artères sous-clavières primaires		8

1. *Anomalies de l'arc* 4 *droit.* — Lorsque cet arc est absent ou qu'il fournit seulement l'artère carotide commune, l'aorte dorsale est formée par les arcs 6; nous n'avons jamais observé de suppléance de l'arc 4 droit par le gauche (*fig.* 1 et 3), comme en obtient Stéphan par la technique des ligatures.

2. *Anomalies des troncs brachiocéphaliques.* — Très variées dans le détail, elles peuvent se classer en trois catégories.

a. Formation de la carotide commune droite par l'arc 4 (*fig.* 1).

b. Persistance des artères sous-clavières primaires, l'arc 3 ayant régressé ou donné seulement la carotide commune (*fig.* 2).

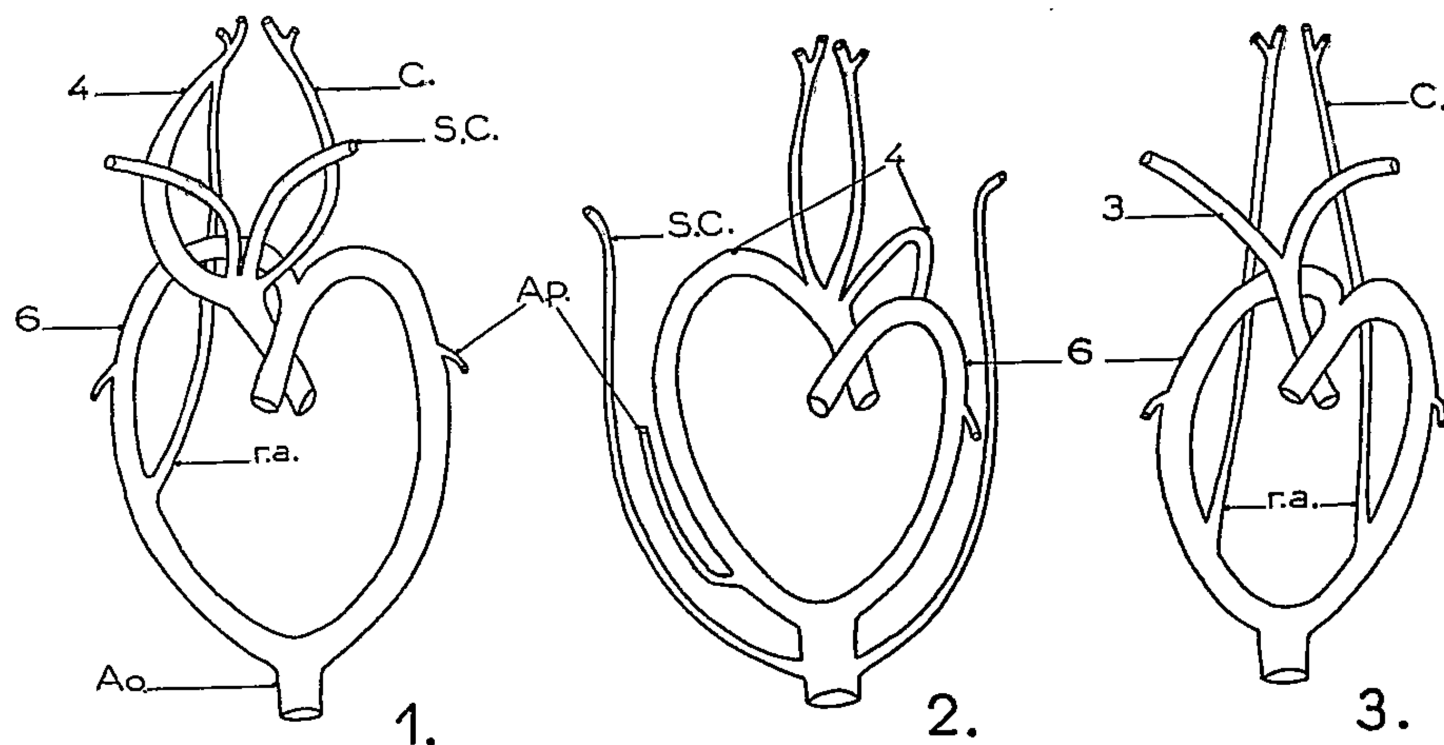


Fig. 1. — Les arcs 4 donnent les carotides, la racine aortique droite persiste.

Fig. 2. — Persistance de l'arc 4 gauche et des sous-clavières primaires, 6 droit supprimé.

Fig. 3. — Absence de l'arc 4 droit, persistance des deux racines aortiques qui fournissent les carotides.
C, carotide; S. C., sous-clavière; A. p., artère pulmonaire; r. a., racine aortique; Ao., aorte dorsale.

c. Formation des carotides communes par les racines aortiques ayant persisté sur toute leur longueur, l'artère sous-clavière étant alors donnée par l'arc 3 (*fig.* 3).

Il faut noter que les anomalies sont rarement symétriques et que le côté droit est beaucoup plus fréquemment atteint que le côté gauche.

3. *Anomalies portant sur les arcs* 6. — L'arc gauche est peu atteint; il peut donner naissance à un tronc brachiocéphalique ou à une carotide, mais il n'est jamais supprimé ni même réduit de diamètre.

Lorsque la rampe pulmonaire ne donne que l'arc 6 gauche, l'artère pulmonaire droite naît très postérieurement de l'arc 4, au niveau de la confluence normale du canal artériel. Cette disposition fait supposer que la partie proximale de l'arc 6 droit est seule détruite (*fig.* 2).

4. *Persistance de l'arc 4 gauche.* — Il peut se jeter dans l'arc 6 (*fig.* 2), ou plus fréquemment dans la carotide commune. Il peut aussi former la carotide, l'arc 3 ne donnant que la sous-clavière.

Conclusion. — Les arcs les plus atteints par l'irradiation du cœur sont ceux qui sont fonctionnels ou en formation lors de l'intervention, c'est-à-dire les troisièmes et quatrièmes.

Des arcs non encore formés peuvent aussi, mais moins fréquemment, avoir une évolution perturbée, c'est le cas des arcs 6.

Ces anomalies vasculaires s'accompagnent de malformations cardiaques, dont l'étude est actuellement en cours.

(1) J. L. BREMER, *Anat. Rec.*, 27, 1928, p. 225-254.
(2) FR. STEPHAN, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, 1952, p. 218-308.
(3) ÉT. WOLFF, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 22, 1936, p. 1-382.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les groupes sulfhydriles et la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Trois agents analogues du glutathion, le S-méthylglutathion, le S-(N-éthylsuccinimido)-glutathion et l'acide ophtalmique ne changent pas la détermination embryonnaire. L'acide thiomalique ne protège pas l'embryon contre les effets toxiques de la cystéine. Les effets animalisants de l'acide thiomalique sur l'œuf de *Paracentrotus lividus* sont augmentés en présence de glutathion réduit.

Nous avons montré au cours de recherches antérieures (1) que l'acide thiomalique ($COOH—CH_2—CHSH—COOH$) exerce des effets animalisants sur l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus*, se traduisant par une extension des territoires ectodermiques aux dépens des territoires entomésodermiques. La présence du groupe sulfhydrile est indispensable à l'activité de l'acide thiomalique. En effet, l'oxydation de l'acide thiomalique par l'iodate entraîne la perte des propriétés animalisantes (2). Deux substances non sulfhydrilées analogues de l'acide thiomalique, l'acide succinique et l'acide malique, sont d'ailleurs dépourvues de propriétés animalisantes. Il en est de même avec certains dérivés sulfhydrilés tels que l'acide thioglycolique, la β-mercaptoéthylamine et le dimercaptopropanol.

Dans la cellule, les groupes sulfhydriles appartiennent à des substances diffusibles, comme le glutathion, ou bien entrent dans la constitution des protéines. Ils jouent un rôle important dans l'activité de nombreuses enzymes. Dans cette Note, nous examinerons les effets de substances analogues du glutathion sur le développement de l'œuf de *Paracentrotus lividus*. Nous avons étudié les effets du S-méthylglutathion, du S-(N-éthylsuccinimido)-glutathion et de l'acide ophtalmique. Les deux premiers dérivés ont été synthétisés par les Laboratoires L. Light and Co. L'acide ophtalmique est un don du Docteur S. G. Waley. Le S-méthylglutathion et le S-(N-éthylsuccinimido)-glutathion ont été particulièrement étudiés par Kermack et Matheson (3), (4) qui en ont effectué la synthèse et analysé les effets sur le système enzymatique des glyoxolases I et II. Ces deux agents analogues du glutathion exercent une inhibition de type compétitif sur ce système enzymatique. L'acide ophtalmique est un tripeptide extrait du cristallin de l'œil de veau par Waley (5), (6), qui en établit la structure. La structure de l'acide ophtalmique diffère de celle du glutathion par le remplacement dans la molécule de glutathion du groupe —SH par un groupe $—CH_3$.

Les œufs de *Paracentrotus lividus* sont cultivés aussitôt après la fécondation en présence de ces agents analogues à différentes concentrations. Nous avons indiqué antérieurement les résultats obtenus avec l'acide ophtalmique (7). L'acide ophtalmique et le S-méthylglutathion exercent une action inhibitrice sur le développement. Les plutei sont de petite

taille, leur structure étant par ailleurs normale. La réduction de la taille est de l'ordre de 50 % avec l'acide ophtalmique 10^{-2} M et de 20 % avec le S-méthylglutathion 10^{-2} M. Ces deux agents sont pratiquement sans effet sur le développement à la concentration 2.10^{-3} M.

Le développement de *Paracentrotus lividus* se révèle plus sensible au S-(N-éthylsuccinimido)-glutathion. La plupart des embryons sont bloqués au cours de la segmentation et rapidement lysés aux concentrations 10^{-2} M et 5.10^{-3} M. Dans ces conditions, quelques rares embryons seulement atteignent le stade blastula. Le développement progresse jusqu'au stade gastrula avec la concentration 2.10^{-3} M, mais les embryons se lysent à ce stade. Dans les solutions plus diluées, 1.10^{-3} M, les cultures sont constituées de petits plutei et de jeunes stades prismatiques. La structure des plutei est normale, mais leur taille est inférieure à celle des plutei témoins. La différence est de l'ordre de 30 à 40 %, atteignant parfois 50 %. La viabilité de ces embryons est très faible. Les effets du S-(N-éthylsuccinimido)-glutathion sont fortement diminués en présence de glutathion réduit. C'est ainsi que dans les cultures contenant du S-(N-éthylsuccinimido)-glutathion (2.10^{-3} M) et du glutathion réduit (5.10^{-3} M), on observe une amélioration très nette du développement se traduisant par une augmentation du pourcentage des plutei et un accroissement de leur taille. Dans ces expériences, aucun des trois agents analogues du glutathion n'a exercé d'action animalisante.

Bäckström [8] a émis récemment l'idée que l'acide thiomalique pourrait agir comme un antimétabolite du glutathion en raison des analogies de structure entre la molécule d'acide thiomalique d'une part et celle de la cystéine, d'autre part, qui fait, comme on le sait, partie intégrante de la molécule de glutathion. Bäckström a observé ainsi chez *Psammechinus miliaris* une inhibition de l'effet animalisant de l'acide thiomalique par le glutathion. Nous avons étudié expérimentalement cette hypothèse. Étant donné la toxicité très marquée de la cystéine pour l'œuf d'Oursin, nous avons recherché si l'addition d'acide thiomalique diminue ou supprime ces effets. Enfin, nous avons examiné l'action du glutathion sur les effets animalisants de l'acide thiomalique.

Aux concentrations 10^{-3} M et 2.10^{-4} M la cystéine arrête le développement de la plupart des embryons au cours de la segmentation, quelques-uns seulement atteignent le stade blastula. Ce stade blastula est régulièrement atteint à la concentration 10^{-4} M, mais les embryons ne dépassent pas ce stade et sont rapidement lysés. En présence d'acide thiomalique à la concentration $2,5.10^{-2}$ M, on n'observe aucune amélioration du développement. Ainsi l'acide thiomalique ne protège pas dans ces conditions contre les effets toxiques de la cystéine, même lorsque sa concentration est 250 fois plus élevée que celle de la cystéine.

Pour étudier l'influence du glutathion sur les effets animalisants de l'acide thiomalique, nous avons utilisé des concentrations M/30, M/40 et M/80

d'acide thiomalique. Cet agent n'agit, en effet, qu'à des concentrations relativement élevées.

En présence de glutathion réduit aux concentrations 10^{-2} M, 5.10^{-3} M et 10^{-3} M et d'acide thiomalique, l'animalisation est plus accentuée qu'en présence d'acide thiomalique seul. Ce phénomène est d'autant plus accentué que la concentration de glutathion est elle-même plus élevée. Utilisé seul, le glutathion est dépourvu d'activité animalisante. Aux concentrations 10^{-2} M et 5.10^{-3} M, il inhibe légèrement le développement des embryons. Les plutei obtenus dans ces conditions sont plus petits que les plutei témoins.

Conclusion. — De l'ensemble des résultats présentés ici il résulte que :

— Aucun des trois agents analogues du glutathion ne présente d'activité animalisante.

— L'acide thiomalique n'exerce pas d'effet antagoniste vis-à-vis de la cystéine.

— Le glutathion augmente les effets animalisants de l'acide thiomalique sur l'œuf de *Paracentrotus lividus.*

On peut donc conclure que l'acide thiomalique ne se comporte pas comme un agent antagoniste du glutathion au cours du développement de l'œuf de *Paracentrotus lividus.*

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) R. LALLIER, *Experientia*, 8, 1952, p. 271.
(2) R. LALLIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2810.
(3) W. O. KERMACK et N. A. MATHESON, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 45.
(4) W. O. KERMACK et N. A. MATHESON, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 48.
(5) S. G. WALEY, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 715.
(6) S. G. WALEY, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 189.
(7) R. LALLIER, *Experientia*, 14, 1958, p. 309.
(8) S. BÄCKSTRÖM, *Experimental Cell Res.*, 14, 1958, p. 426.

PHYSIOLOGIE. — *Pression osmotique du milieu, mouvements du potassium et polymérisation des acides ribonucléiques de cellules animales.* Note (*) de MM. **Joseph Stolkowski** et **Alain Reinberg**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'élévation de la pression osmotique du milieu provoque l'enrichissement en potassium des cellules, même si la concentration extra-cellulaire en potassium reste constante. Il semble que cet enrichissement soit lié à la polymérisation des acides ribonucléiques.

Conditions expérimentales. — Nous avons opéré, d'une part sur des cœurs isolés d'*Helix aspersa* (Müll.), maintenus en survie en milieu de Cardot, d'autre part sur des animaux entiers, Carpes et Crevettes, sur lesquels nous prélevions du tissu musculaire; ces animaux supportent, en effet, les variations de salinité du milieu ambiant, leur milieu intérieur subissant alors, lui aussi, des variations de pression osmotique ([1]), ([2]). Dans le premier cas, nous faisons varier la pression osmotique du milieu extra-cellulaire, soit en diluant la solution de Cardot, soit en lui ajoutant du tris [tri-(hydroxyméthylaminométhane)] en quantités variables.

Dans le second cas, nous agissons sur la pression osmotique des humeurs qui baignent les tissus examinés en faisant varier la pression osmotique du milieu extérieur à l'animal; celui-ci est, pour la Carpe comme pour la Crevette, de l'eau de mer plus ou moins diluée, ou de l'eau de mer diluée à laquelle on ajoute du chlorure de sodium.

Le procédé qui consiste à ajouter à un milieu déterminé du tris ou du chlorure de sodium pour modifier sa pression osmotique présente l'avantage de maintenir constante, dans ce milieu, la concentration en potassium.

Le potassium et le sodium ont été dosés au photomètre à flammes après extraction des tissus par l'acide nitrique 0,75 N pendant 24 h; les acides nucléiques ont été dosés suivant Steinert ([3]).

Résultats. — 1° *Cœurs isolés d'*Helix aspersa. — Après leur prélèvement les cœurs sont conservés dans l'hémolymphe; ils sont placés ensuite par lots de 20 dans des solutions de Cardot à $\Delta = -0°,38$ ou $-0°,55$ dans lesquels ils séjournent 120 mn. Les solutions sont tamponnées par du tris à pH 7,4. Les cœurs sont ensuite pesés par groupes de deux; on y dose le potassium et le sodium. Les acides ribonucléiques (ARN) et désoxyribonucléiques (ADN) sont dosés sur lots de 10 cœurs.

Les résultats obtenus sont ceux du tableau I.

On constate que l'élévation de la pression osmotique provoque un enrichissement des cellules en potassium et un enrichissement moindre en sodium; simultanément on observe l'augmentation de la teneur en ARN. L'acido-soluble ne varie pas; l'ADN ne varie qu'en (B). Les variations observées ne sont pas dues aux *variations de l'hydratation cellulaire* qui

accompagnent inévitablement le changement de pression osmotique du milieu, puisque la teneur en eau du tissu varie de — 3,7 % quand le Δ passe dans le milieu extérieur de — 0°,38 à — 0°,55, la variation de l'ARN polymérisé étant alors de + 12,7 ou + 10,7, celle du K de + 13,9 ou + 16,8 %.

TABLEAU I.

*Influence des variations de la pression osmotique du milieu sur divers constituants de cœurs isolés d'*Helix aspersa *maintenus en survie.*

	A.							B.						
	—0°,38.			—0°,55.				—0°,35.			—0°,55.			
Pression osmotique (Δ cryométrique).	*m.*	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.	Variation (%).	*m.*	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.	Variation (%).
Potassium (mEquiv/kg poids frais)............	61	45	0,71	71,1	45	0,79	+13,9	57	25	0,81	68,5	25	0,84	+16,8
Sodium (mEquiv/kg poids frais)......	31,5	45	0,81	34,6	45	0,85	+ 9	30,5	25	0,79	35,5	25	0,83	+14,1
ARN (μMol P/g poids sec délipidé).	32,1	14	0,35	36,8	14	0,17	+12,7	30,8	10	0,39	34,5	10	0,33	+10,7
ADN (μMol P/g poids sec délipidé.	39,5	14	1,60	39,8	15	1,71	0	33,1	8	0,91	36,2	8	0,96	+ 8,5
Acido-soluble (μMol P/g poids sec délipidé).....	22,8	14	1,80	25,6	15	1,85	0	23,6	9	1,70	22,4	9	1,76	0
Poids frais (mg)....	12,7	45	0,56	11,3	45	0,51	0	14,7	25	0,52	15,1	25	0,53	0
Eau (%).........	83	11	0,69	79,9	11	0,67	— 3,7	81,8	10	0,66	78,9	10	0,67	— 3,7

A Dans cette série d'expériences le milieu à Δ = — 0°,38 a la composition suivante : KCl = 4,2; NaCl = 42; $MgCl_2$ = 6,2; $CaCl_2$ = 6,6 mMol/l d'eau bidistillée; tris M/50 à pH 7,4; le milieu à Δ = — 0°,55 ne diffère du précédent que par sa concentration supérieure en tris : M/17. Les concentrations en potassium et en sodium ne varient pas d'un milieu à l'autre.

B. Dans cette série d'expériences le milieu à Δ = — 0°,35 a la composition suivante : KCl = 4,2; NaCl = 42; $MgCl_2$ = 6,2; $CaCl_2$ = 6,6 mMol/l d'eau bidistillée; le pH est maintenu à 7,4 par du PO_4H_2Na et du CO_3HNa. Le milieu à Δ = — 0°,55 a la composition suivante : KCl = 9,6; NaCl = 96; $MgCl_2$ = 12,4; $CaCl_2$ = 13,2 mMol/l d'eau bidistillée et système tampon identique au milieu à pression osmotique basse. Les concentrations en potassium et en sodium varient, le rapport sodium/potassium restant constant.

m, moyenne; *n*, nombre d'échantillons; σ_m, erreur standard de la moyenne.

L'étude de l'*entrée du potassium* dans les cellules, effectuée à l'aide de radiopotassium ^{42}K, montre qu'à *concentration constante en potassium dans le milieu*, l'élévation de la pression osmotique s'accompagne d'une pénétration accrue du potassium.

En ce qui concerne la « *sortie* » du potassium des cellules, on constate qu'au Δ le plus élevé le potassium est retenu dans les cellules, bien que les milieux utilisés soient dépourvus de potassium, et qu'au Δ le plus bas il diffuse dans le milieu.

2° *Muscle dorsal de la carpe* (Cyprinus Carpio L.). — Nous avons utilisé des carpes de 1 kg environ. L'animal est placé pendant 16 à 18 h dans de l'eau de mer diluée sept fois (Δ = — 0°,30). On prélève des fragments du muscle latéro-dorsal (trois à six échantillons) par ponctions biopsiques

effectuées symétriquement de part et d'autre de la nageoire dorsale. Le poisson séjourne ensuite 4 h dans le milieu qu'on a amené à $\Delta = -0^{\circ},70$. On fait de nouveaux prélèvements et l'on dose le potassium, le sodium et les acides nucléiques.

Dans quatre expériences sur neuf, nous observons une augmentation de la teneur du muscle en potassium, en ARN et en ADN au Δ le plus élevé. Le sodium et l'acido-soluble ne varient pas.

Dans cinq autres expériences où le milieu intérieur de l'animal paraît n'avoir pas suivi la variation du milieu extérieur, nous n'avons pas observé de variations de la composition ionique, mais *non plus* de la teneur en acides nucléiques du tissu examiné.

3° *Muscle abdominal de la Crevette.* — Nous utilisons cette fois des *lots* de Crevettes, soit de *Crangon crangon* (L), soit de *Leander serratus* (Penn.); nous observons que l'élévation de la pression osmotique provoque dans le muscle abdominal une augmentation de la concentration des tissus en potassium, en sodium, en ARN et plus faiblement en ADN.

On retrouve donc de manière régulière, sous l'influence d'une élévation de la pression osmotique du milieu extra-cellulaire, l'augmentation simultanée de la teneur des cellules en potassium et en ARN polymérisé. Or, comme nous l'avons montré récemment ([4]), les acides ribonucléiques, en se polymérisant, paraissent faire entrer du potassium dans les cellules. Il se pourrait donc que l'action du Δ sur le potassium soit la conséquence de son action initiale sur la polymérisation des ARN.

(*) Séance du 13 avril 1959.

([1]) M. DUVAL, *Ann. Inst. Océanog.*, 2, 1925, p. 223-267.

([2]) C. L. PROSSER, *Comparative animal physiology*, W. B. Saunders Co, Philadelphia, 1952.

([3]) M. STEINERT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 549.

([4]) J. STOLKOWSKI et A. REINBERG, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2420.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Attraction chimique du mâle de* Ceratitis capitata *Wied (Dipt. Trypetidæ) pour la femelle.* Note (*) de M. **Michel Féron**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreux exemples, chez les Insectes, d'attraction des femelles pour les mâles sont bien connus, et le plus souvent rapportés à l'action de stimulus chimiques ou optiques.

L'attraction des mâles pour les femelles est signalée moins fréquemment, et les exemples cités jusqu'à présent font intervenir le stimulus vibratoire, connu surtout chez les Orthoptères, et signalé récemment comme probable par Myers [1] chez un Diptère Trypetidæ, *Strumeta tryoni* Frogg. Nous ne connaissons pas de travaux signalant un exemple d'attraction chimique à distance de mâles pour les femelles.

L'étude du comportement sexuel de *C. capitata* permet de distinguer un certain nombre de séquences. Dans la première de ces séquences, déjà décrite par Martelli [2], le mâle apparaît en position d'attente, dans une attitude très particulière. Il reste immobile, dressé sur ses pattes de telle sorte que le corps entier se trouve parallèle au substrat (alors qu'en position de repos l'extrémité de l'abdomen est proche du substrat). L'abdomen de l'insecte est fortement rétracté longitudinalement à la partie inférieure, et gonflé latéralement. L'extrémité de l'abdomen est relevée vers le haut, et une ampoule rectale apparaît gonflée, brillante comme une gouttelette liquide.

L'observation montre alors que c'est la femelle qui vient se poser à proximité du mâle, et que celui-ci réagit aussitôt en pivotant sur lui-même et en adoptant face à la femelle une nouvelle attitude que nous ne décrirons pas ici. Ce comportement a pu être observé en élevage et dans la nature.

Une odeur très particulière dégagée par les mâles ainsi en attente a été signalée par Back et Pemberton [3] et essayée par ces auteurs à titre d'attractif, mais sans succès.

Ces faits d'observation conduisaient cependant logiquement à supposer que le mâle pouvait attirer la femelle par émission d'une odeur attractive. Nous avons effectué, dans ce sens, quelques expériences sur nos élevages de *C. capitata* qui nous ont donné les résultats suivants :

1° Une boîte en matière plastique contenant plusieurs mâles en attitude de rut et possédant une ouverture grillagée est placée dans une cage contenant des femelles vierges matures. Un certain nombre de ces femelles sont aussitôt attirées vers l'ouverture grillagée où elles montrent une grande agitation.

2° La même boîte vidée de ses mâles sans en perturber l'atmosphère intérieure reste aussi attractive.

3° Une boîte identique contenant des mâles non excités sexuellement

n'est pas attractive pour les femelles (malgré une forte odeur musquée différente de l'odeur particulière des mâles en rut).

4° Une boîte identique simplement remplie de l'air d'une cage où de nombreux mâles sont en rut est attractive pour les femelles.

5° Cette attraction s'exerce sur des femelles vierges et matures, que celles-ci aient déjà pondu ou non. Elle ne s'exerce pas sur des femelles immatures ni sur des femelles fécondées (pendant une durée que nous n'avons pas encore déterminée).

6° Les femelles essayées dans les mêmes conditions ne sont pas attractives pour les mâles.

En conclusion, ces faits suffisent à prouver que le mâle de *C. capitata* attire la femelle par émission d'une substance chimique. Cette émission paraît liée à l'érection d'une ampoule anale qui jouerait le rôle de diffuseur.

L'échec des auteurs cités plus haut tient peut-être au fait qu'ils n'avaient pas opéré sur des femelles vierges et matures; dans la nature, les femelles doivent être fécondées très rapidement, donc ne plus répondre à l'attractif mâle. Cet attractif agit d'ailleurs probablement à courte distance.

Ce résultat conduit à réviser la thèse émise par Ripley et Hepburn (4) pour expliquer l'existence de produits attractifs puissants agissant exclusivement sur les mâles; cette thèse s'appuyait, en effet, sur le postulat de l'existence d'une « odeur-femelle » attractive pour le mâle.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) K. MYERS, *Aust. J. Sc. Res.*, (B), 5 (2), 1952, p. 264-281.

(2) G. MARTELLI, *Boll. Lab. Zool. Sc. Agr. Portici*, 4, 1910, p. 120-127.

(3) E. A. BACK et C. E. PEMBERTON, *Un. St. Dept. Agr. Bull.*, n° 536, 1918.

(4) L. B. RIPLEY et G. A. HEPBURN, *Dept. Agric. Sth. Africa Entom. Mem.*, 9, 1935, p. 3-17.

(*Institut National de la Recherche agronomique, Station de Zoologie agricole, Centre de Recherche agronomique du Sud-Est.*)

NUTRITION. — *Effets nutritionnels de la prolactine comparés à l'action des placenta laissés* in utero *chez la Ratte castrée. Étude de la composition corporelle.* Note (*) de Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Il y a similitude dans l'influence de la gestation, du maintien des placenta *in utero* et de l'administration de prolactine après castration, sur la composition corporelle de la Ratte adulte. Par rapport à des témoins de même poids, on note dans les trois cas une élévation du pourcentage d'eau et une diminution du taux lipidique.

Les résultats rapportés ici constituent le complément de notre précédente Note (2). Nous rappelons les conditions expérimentales qui portent sur une vingtaine de Rattes gestantes opérées au 13e jour de la gestation :

Lot 1 (4 rattes) : Ablation de l'œuf entier et castration.

Lot 2 (7 rattes) : Ablation de l'œuf et castration comme ci-dessus, puis injection sous cutanée quotidienne de 100 U. I. de prolactine par animal pendant 8 jours.

Lot 3 (5 rattes) : Dissociation fœto-placentaire et castration.

Lot 4 (4 rattes) : Suppression de 2 fœtus en laissant en place le reste des portées (gestation normale).

Au 21e jour c'est-à-dire 8 jours après les interventions, les animaux sont sacrifiés et l'on prélève à part les placenta et les fœtus dans les lots qui les ont conservés. Le reste du corps est congelé dans l'azote liquide, puis broyé mécaniquement. Il est possible d'obtenir ainsi un broyat sur lequel on pratique des prises aliquotes de 5 à 6 g. Chacun des dosages d'eau, de cendres et de protides ($N \times 6,25$) est fait en triple et l'homogénéité des résultats justifie le bien-fondé de la technique. Les lipides sont calculés par différence.

Pour interpréter les résultats nous avons déterminé en outre la composition corporelle de rattes témoins au repos sexuel, nourries pendant deux mois avec le régime expérimental et choisies dans un éventail de poids assez large (11 animaux pesant entre 232 et 319 g). Il est possible ainsi de comparer la composition corporelle des Rattes soumises aux différentes interventions à celle de témoins de même poids et de voir dans quelle mesure les différents états physiologiques considérés retentissent sur la répartition des principaux constituants de l'organisme. Suivant ce procédé voici quelles sont les variations des pourcentages d'eau, de protides et de lipides pour chacun des lots étudiés (Tableau I).

Le lot 1 (interruption de gestation) présente une composition corporelle pratiquement identique à celle de témoins de même poids au repos sexuel. Il n'en n'est pas de même pour les lots 2 (prolactine), 3 (dissociation) et 4 (gestation); par rapport aux témoins de même poids, ces animaux sont plus riches en eau et plus pauvres en lipides. Le pourcentage des protéines

reste inchangé. Le comportement des lots 2 et 3, identique à celui du lot 4, est d'autant plus remarquable qu'il s'agit de castrats comme dans le lot 1.

Le calcul statistique donne comme significatives les différences entre les lots 1 et 3 ($P < 0{,}05$) et entre les lots 1 et 4 ($P = 0{,}005$). Pour qu'il en soit de même entre les lots 1 et 2, il aurait fallu retrancher un des animaux du lot 2, ce à quoi nous n'avons pu nous résoudre. Nous ne savons pas la cause du comportement exceptionnel de cette ratte chez laquelle les critères étudiés (poids vif, bilans, composition corporelle) concourent à montrer l'absence de tout anabolisme.

TABLEAU I.

	Variation de la teneur		
	en eau (%).	en lipides (%).	en protides (%).
Lot 1 (interruption de gestation + castration)............	+0,30	0	−0,4
Lot 2 (interruption de gestation + castration + prolactine)...	+2,5	−2,0	−0,2
Lot 3 (dissociation fœto-placentaire + castration).........	+4,2	−3,9	−0,2
Lot 4 (gestation)....................................	+3,9	−3,8	0

Par ailleurs, les valeurs données ici n'acquièrent leur pleine signification que confrontées avec les données de la balance et du bilan. Leur rapprochement conduit à une conclusion nuancée. Il est légitime de parler d'état anabolique pour les lots 2, 3 et 4 chez qui le poids vif augmente ainsi que la rétention azotée. Toutefois, l'analyse montre que le gain pondéral n'est pas également réparti entre les différents constituants corporels. Les protéines augmentent bien en valeur absolue, mais non en valeur relative. L'eau augmente à la fois en quantité absolue et en pourcentage. Les lipides subissent une évolution inverse.

En résumé, on trouve une certaine similitude entre l'influence de la gestation, des placenta et de la prolactine sur la composition corporelle de la Ratte adulte. Dans les trois cas, on obtient un gain de poids vif manifeste qui s'accompagne d'une fonte des réserves grasses compensée par une plus forte hydratation des tissus. Par conséquent, l'évolution normale de la composition corporelle chez la Ratte adulte a été, dans le cas qui nous occupe, nettement freinée, puisque toute augmentation de poids vif, chez l'adulte, entraîne une augmentation relative de la masse grasse au détriment de l'eau corporelle. Il aurait été intéressant de pouvoir analyser la composition du gain de poids observé dans les lots 1, 2, 3 et 4. Il ne nous semble pas légitime de le faire dans cette expérience, le nombre de Rattes dans chaque lot étant par trop insuffisant.

Quoiqu'il en soit, nous pouvons trouver dans l'analyse des tissus un nouvel argument pour compter la prolactine au nombre des facteurs responsables de l'anabolisme gravidique.

(*) Séance du 13 avril 1959.
(1) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurin.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2249.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

NUTRITION. — *Fluctuations des taux de phosphore inorganique, calcium total et magnésium total dans le sérum de Brebis durant un cycle d'élevage.* Note (*) de MM. **André Charton**, **Paul Faye**, **Annick Hervy** et **Christiane Lefrançois**, présentée par M. Clément Bressou.

L'importance des fluctuations constatées, en dehors de toute manifestation pathologique, exige la plus grande circonspection dans l'interprétation des résultats d'analyses de prélèvements effectués, soit sur des animaux malades, soit sur des sujets soumis, expérimentalement, à une alimentation enrichie ou carencée en l'un ou l'autre de ces éléments minéraux.

Le présent travail a été entrepris dans le but de préciser les limites de variations des taux du phosphore inorganique, du calcium total et du magnésium total dans le sérum de la Brebis, au cours d'un cycle complet d'élevage : gestation (5 mois), lactation (5 mois), période de repos précédant la lutte, en dehors de toute manifestation pathologique. Les résultats obtenus doivent servir de base de référence pour l'interprétation des analyses portant sur ces éléments minéraux, chez des sujets atteints de troubles nutritionnels plus ou moins cliniquement définis.

Vingt-deux brebis de races diverses, âgées de 18 mois à 6 ans, ont été utilisées; elles ont été maintenues en stabulation permanente, avec une alimentation aussi constante que possible en qualité et en quantité, compte tenu des besoins d'entretien et de production. Le sang a été prélevé, chaque semaine, par ponction de la jugulaire externe. L'analyse a porté sur le sérum recueilli après coagulation (24 h à la température du laboratoire) et conservé à 4°.

Nous avons utilisé la méthode électrophotométrique adaptée de la technique de Briggs, pour le dosage du phosphore, la technique de Renaudin pour le dosage du calcium et la méthode électrophotométrique de Wolff pour le dosage du magnésium.

Une dispersion assez importante ayant été observée dans les résultats obtenus, pour chaque sujet, avec des prélèvements faits à une semaine d'intervalle, surtout en ce qui concerne le phosphore et le calcium, il nous a paru nécessaire de rechercher l'existence éventuelle de fluctuations de courte période. L'analyse statistique de résultats portant sur un lot homogène de cinq animaux, subissant quatre à six prélèvements par 24 h, montre que le taux du phosphore inorganique peut varier, au cours de la même journée, de 6 %, en plus ou moins, autour de la moyenne, celui du calcium total de 5,4 % et celui du magnésium total de 4,4 %. En outre, opérant, sur cinq animaux, deux à six prélèvements par jour, pendant 5 jours consécutifs et prenant comme taux journalier la moyenne arithmétique des deux à six résultats obtenus, on observe des variations normales de 7,5 %, pour le phosphore, de 5,4 % pour le calcium et de 4,4 %, pour

le magnésium. Ces chiffres sont analogues à ceux qui définissent les écarts observés autour de la moyenne, d'un individu à l'autre.

L'interprétation des résultats généraux, portant sur des prélèvements hebdomadaires durant un an, comporte donc une possibilité considérable d'erreur. On peut admettre, cependant, que les causes précédentes de

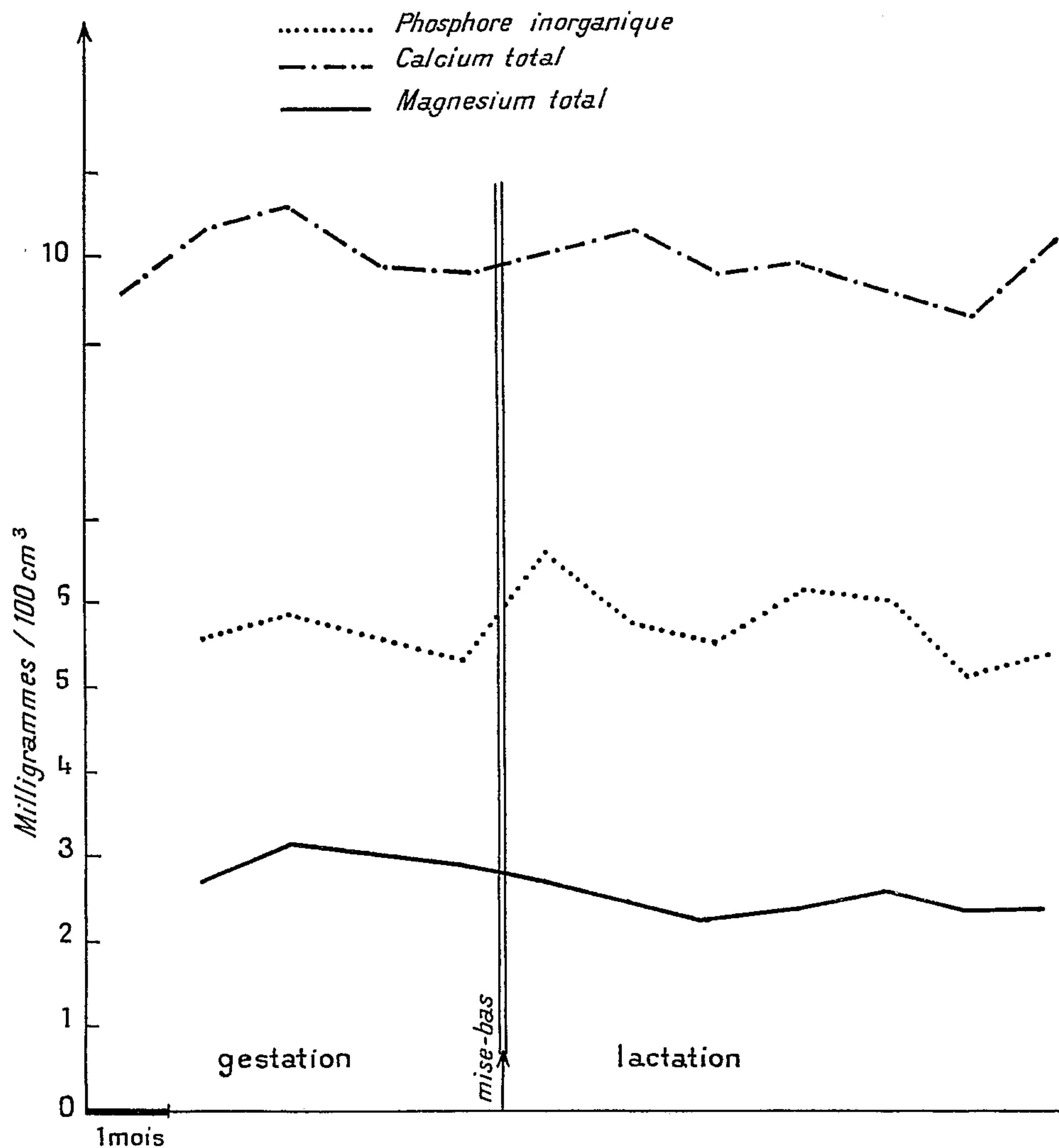


Fig. 1.

variations se répétant de façon constante, d'une part, expliquent l'importance des écarts-types mesurés et, d'autre part, sont exprimés dans les calculs de variance relatifs à chaque série de données.

Phosphore inorganique. — 1° La moyenne générale (moyenne arithmétique), calculée sur 283 résultats, est de 5,8 mg pour 100 ml, avec un écart-type de ± 1,4, en dehors de tout signe pathologique. Des taux extrêmes de 2,2 et 9,8 mg ont été constatés au cours de la lactation.

2° Si l'on classe les résultats en 12 colonnes, chacune groupant les chiffres donnés par l'une ou l'autre des 22 brebis au cours de chaque mois précédant

ou suivant la mise-bas (les mise-bas se sont échelonnées sur 4 mois environ), et si l'on compare les 12 moyennes obtenues, en tenant compte des variances relatives à chaque colonne, on ne trouve aucune différence significative. On peut en conclure qu'en dépit de variations rapides considérables (dont les causes restent à étudier), surtout au cours de la lactation, le taux du phosphore inorganique est peu atteint par la succession des diverses phases de la vie génitale. Il serait illusoire, en outre, de baser une hypothèse étiologique ou pathogénique sur l'observation, chez une brebis malade, de taux proches de 2,2 et 9,8 mg pour 100 ml de sérum.

Calcium total. — 1° La moyenne générale est de 10 mg pour 100 ml, avec un écart type de $\pm$ 1; des taux extrêmes de 12 et 6,5 mg ont été observés, en dehors de toute manifestation pathologique.

2° Aucune variation significative n'a été constatée au cours de l'année. La gestation et la lactation ne paraissent pas affecter sensiblement la calcémie.

Rapport calcium/phosphore. — L'ensemble des rapports obtenus — chacun correspondant à une brebis au moment de la saignée — a pour moyenne arithmétique 1,8 (avec des variations extrêmes de 1 et 4). Ce chiffre est identique à celui du rapport des moyennes générales données ci-dessus pour le calcium et le phosphore : 10/5,5 = 1,8. Ce rapport est légèrement plus élevé que celui de 1,5, généralement admis comme rapport d'assimilation.

Magnésium total. — La moyenne générale est de 2,9 mg pour 100 ml ($\pm$ 0,3), au cours de la gestation et de 2,4 mg ($\pm$ 0,3), durant la lactation, avec quelques écarts individuels extrêmes, indépendamment de toute manifestation pathologique : 2,3 et 3,5 mg (gestation), 1,6 et 3,1 mg (lactation).

Rapport calcium/magnésium. — Ce rapport, en première approximation, est voisin de 3, au cours de la gestation; il est légèrement plus élevé (3,3) durant la lactation. La limite de 5 peut être atteinte sans qu'on note de troubles nettement définis; il semble donc qu'une baisse, même très importante, du taux du magnésium par rapport à celui du calcium, ne soit pas nécessairement corrélative d'une manifestation clinique de la perturbation qui la provoque.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(*École Vétérinaire d'Alfort. Centre de Recherches sur les maladies du Mouton.*)

NUTRITION. — *Anabolisme de gestation et lactation.* Note de M. **Pierre Rombauts** [1], présentée par M. Clément Bressou.

Au cours de la lactation, une alimentation abondante permet de couvrir complètement les besoins d'entretien et de production chez la Brebis, et peut même permettre à la mère de réaliser des gains corporels d'azote. L'utilisation de réserves accumulées en fin de gestation ne se pose donc chez cette espèce que sous l'angle d'une économie de l'apport alimentaire au cours de la lactation.

Des expériences précédentes nous ont montré que, chez la Brebis, comme chez la Ratte, la gestation entraîne un anabolisme important de l'azote et de certains éléments minéraux [2], [3]. Avec un régime adéquat on peut même enregistrer des gains dans les propres tissus maternels, gains dont l'importance atteint, suivant les éléments, de 50 à 80 % du total des éléments retenus au cours de la gestation. Ce gain réalisé chez un adulte ne peut-il être considéré comme une « réserve » utilisable ensuite au cours des premières semaines de lactation ? Cette période représente en effet des dépenses considérables. Ainsi, chez un Ovin, une production laitière de 200 kg correspond à une dépense d'environ 2 000 g d'azote. Or, nos analyses corporelles de brebis en fin de gestation nous ont montré que l'ensemble des tissus maternels ne représente que 1500 g d'azote pour un animal de 65 kg. En un court laps de temps la mère doit donc exporter beaucoup plus de matières azotées que n'en contient son propre corps. De plus on constate que les animaux ne peuvent pas toujours augmenter très rapidement leur consommation alimentaire dès le début de la lactation. Il leur faut une certaine période d'adaptation durant laquelle les besoins peuvent n'être pas couverts. Ainsi, de nombreux auteurs ont-ils signalé des bilans négatifs au cours de cette première période de lactation. Nous nous sommes donc demandés si des gains en fin de gestation ne pouvaient pas favoriser l'utilisation des tissus corporels de la mère pour suppléer à cette insuffisance éventuelle de l'apport alimentaire.

Douze brebis « Texel » de 5 à 6 ans ont donc été soumises à une expérience de bilans au cours de la gestation et de la lactation. Les mesures portaient sur l'azote, le phosphore, le calcium, le sodium et le potassium. Nous avons étudié exclusivement dans cette expérience l'influence de l'anabolisme de gestation sur la lactation. Les brebis gestantes ont été réparties en deux lots alimentés pendant la gestation avec des régimes leur apportant la même quantité de matière sèche et de calories, mais des quantités de matières azotées très différentes :

— Lot BN à bas niveau d'azote, recevant 70 g de matières azotées digestibles par jour, calculé pour satisfaire les besoins, sans permettre à la mère de constituer des « réserves » de gestation.

— Lot TBN de témoins non gestants recevant la ration du lot BN.

— Lot HN recevant 140 g par jour de matières azotées digestibles soit le double du lot BN.

Les rétentions d'azote obtenues au cours de la gestation s'élèvent à 430 g dans le lot BN, 258 g chez les témoins et 736 g dans le lot HN.

Après déduction de la rétention des témoins, on observe pour le lot BN un gain de 172 g correspondant sensiblement aux besoins de gestation; le gain est de 478 g dans le lot HN, ce qui laisse aux mères un gain d'environ 300 g d'azote. Au cours de la lactation toutes les brebis ont reçu la même ration leur apportant suivant les besoins de 210 à 250 g de matières azotées digestibles, par jour. En adoptant un coefficient de 65 % pour

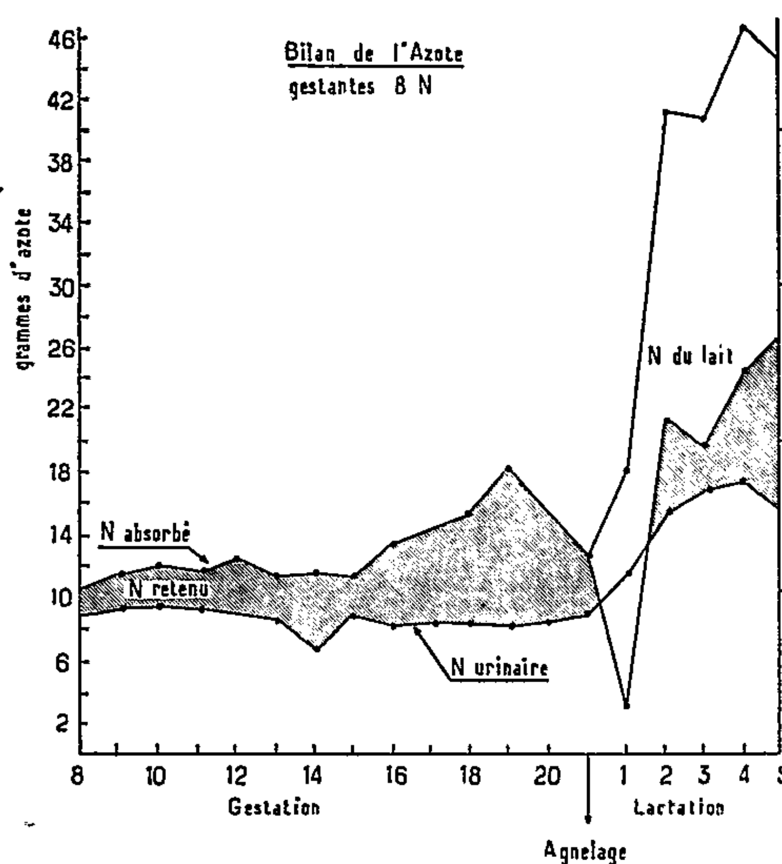


Fig. 1.

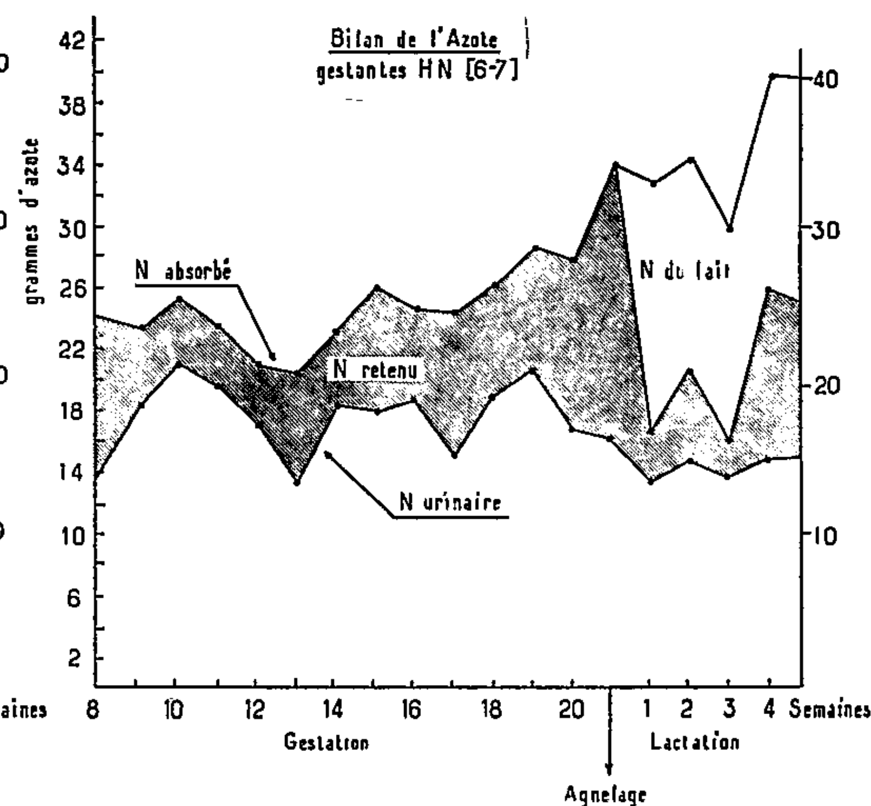


Fig. 2.

l'utilisation de l'azote par la mamelle, tel que le préconise Jarrige ([4]), la production quotidienne de 2,4 kg de lait du lot BN nécessitait en effet un apport de 230 g de matières azotées digestibles. Avec les rations utilisées dans cette expérience, les résultats des bilans (*fig.* 1 et 2) montrent que nous aurions pu adopter un coefficient d'utilisation plus élevé; en effet, après déduction de l'azote excrété dans le lait les rétentions restent positives. Les bilans d'azote des cinq premières semaines de lactation se soldent au bénéfice du lot HN (224 g d'azote retenu) contre 130 g pour le lot BN. Mais en calculant le bilan avec les excrétions fécales et urinaires, sans défalquer l'azote excrété dans le lait, on obtient une rétention de 793 g pour le lot BN et de 544 g seulement pour le lot HN. La différence observée sur le bilan total ne tient donc qu'à la plus grande capacité génétique de production laitière du lot BN. Si nous prenons le terme de rétention dans le sens : N retenu = N stocké ou perdu + N excrété dans le lait, nous constatons que les capacités de rétention des femelles, déjà élevées en fin de gestation, s'accroissent encore au cours de la lactation, au point de permettre un stockage d'azote malgré les quantités importantes utilisées

par la mamelle. Ainsi, la rétention totale quotidienne d'azote passe de 9,5 g en fin de gestation à 20,7 g pendant la lactation chez les brebis HN. Alors que l'excrétion urinaire d'azote chez les témoins représente 72 % de l'azote absorbé, elle n'en représente que 40 % chez les brebis allaitantes. Le meilleur moyen de mettre en évidence ces facultés de rétention de lactation est l'étude du rapport N retenu × 100/N absorbé — N lait. Pour des valeurs égales du dénominateur (160 g d'N) ce rapport est de 33,05 % dans le lot HN au cours de la lactation, alors que chez les mêmes animaux il n'est que de 19,6 % à la moitié de la gestation. On conçoit donc, que, contrairement à ce que nous pouvions attendre, les rétentions plus importantes en fin de gestation n'ont pas amélioré la production laitière. L'action éventuelle des « réserves » de gestation a été masquée par les rétentions très importantes de la lactation. Les mères n'ont eu que très peu à faire appel à leurs protides corporels étant donné que dès la 2ᵉ semaine de lactation, même chez les plus fortes productrices, le bilan azoté est devenu positif. Les résultats obtenus par Wallace (5) ne peuvent donc être attribués qu'à un régime alimentaire de lactation insuffisant.

Le problème de l'utilisation des gains de gestation pour la production laitière n'est donc pas résolu, non plus que celui du régime optimum de lactation. Mais le résultat essentiel est l'amplitude des rétentions azotées au cours de la lactation, de sorte que, même sans réserves préalables, les besoins azotés des mères allaitantes peuvent être couverts par un apport alimentaire suffisamment large pendant cette période. Même chez la Truie, où les besoins pour la production laitière sont très élevés, les derniers résultats de Lenkeit (6) montrent qu'un régime bien étudié peut permettre d'atteindre l'équilibre du bilan, sans pertes corporelles appréciables pour la mère.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Lépine et M. Le Goff.

(2) P. Rombauts, G. Bourdel et R. Jacquot, *Archiv. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 173-193.

(3) P. Rombauts, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1859.

(4) R. Jarrige et C. Rossetti, *Ann. Zootechnie*, 6, 1957, p. 41-80.

(5) L. R. Wallace, *J. Agric. Sc.*, 38, 1948, p. 368.

(6) W. Lenkeit, J. O. Gutte, W. Kirchhoff, F. K. Soehngen et E. Farries, *Z. Tierern. und Futtermittelk.*, 11, 1956, p. 337-352.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'action du peroxyde succinique sur les bases puriques et pyrimidiques de l'acide désoxyribonucléique.* Note de Mme **Marie-Renée Chevallier**, M. **Hugues Schweitz** et Mme **Denise Luzzati**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'étude de l'action du peroxyde succinique sur les quatre bases de l'ADN, en fonction de leur concentration, permet de mettre en évidence une destruction préférentielle de la cytosine.

L'intérêt porté à l'action biologique des peroxydes organiques vient de ce que nombre d'observations tendent à indiquer que des peroxydes radioformés pourraient être à l'origine de certains des effets biologiques des radiations. Ainsi on a montré que de nombreuses substances présentes dans les cellules sont susceptibles de donner naissance à des peroxydes organiques lorsqu'on les irradie en solution aqueuse ([1]), ([2]). En particulier, on a montré que, si l'on irradie des solutions d'acide désoxyribonucléique (ADN) il se forme des dérivés peroxydés de ses constituants ([3]); l'un de ceux-ci, le peroxyde de thymine ([4]) a pu être isolé. Ces dernières observations sont particulièrement intéressantes du fait, d'une part du rôle génétique de l'ADN, et d'autre part de l'action mutagène des rayons X, qu'on connaît depuis fort longtemps ([5]). Certains peroxydes organiques se sont également montrés susceptibles d'avoir une action mutagène ([6]), ([7]), ([8]) en particulier le peroxyde succinique dont nous avons mis en évidence l'action mutagène spécifique chez *E. Coli* B ([9]). Ce même peroxyde inactive en outre le principe transformateur du pneumocoque ([10]). Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'action de ce peroxyde sur l'ADN et ses constituants. Les résultats préliminaires que nous allons rapporter portent uniquement sur l'action du peroxyde succinique sur les quatre bases de l'ADN.

Des mesures préliminaires ayant montré que le pouvoir oxydant du peroxyde succinique diminue en fonction du temps à des vitesses qui varient suivant le pH de la solution ([12]), nous avons étudié l'action du peroxyde sur les bases de l'ADN à un pH bien défini. Nous avons procédé de la façon suivante : on ajoute le peroxyde, à la concentration de 1 g/l, aux solutions de base en tampon phosphate M/10, pH 7; on laisse en contact à 37° jusqu'à ce que la réaction soit pratiquement terminée (24 h). On mesure à ce moment la diminution de densité optique des solutions de bases à 2 600 Å, ce qui permet de doser la quantité de base non détruite par le peroxyde (*fig.* 1).

Nous avons chromatographié les solutions de bases après action du peroxyde : il ne se forme que des quantités négligeables de dérivés absor-

bant à 2 600 Å, ce qui permet d'utiliser sans correction les valeurs des mesures d'absorption.

Les courbes (*fig.* 1) représentant la quantité relative de bases restées intactes après action du peroxyde succinique, en fonction de la concentration initiale de leur solution, sont presque linéaires pour les quatre bases étudiées, entre 5 et 12.10^{-5} M, alors que l'allure du début de ces courbes (entre 0,5 et 5.10^{-5} M) dépend de la base utilisée. Par ailleurs cette partie des courbes est peu reproductible dans les conditions expérimentales sus-indiquées : ce manque de reproductibilité pourrait être dû à la présence de catalyseurs de peroxydation, présents à l'état de traces

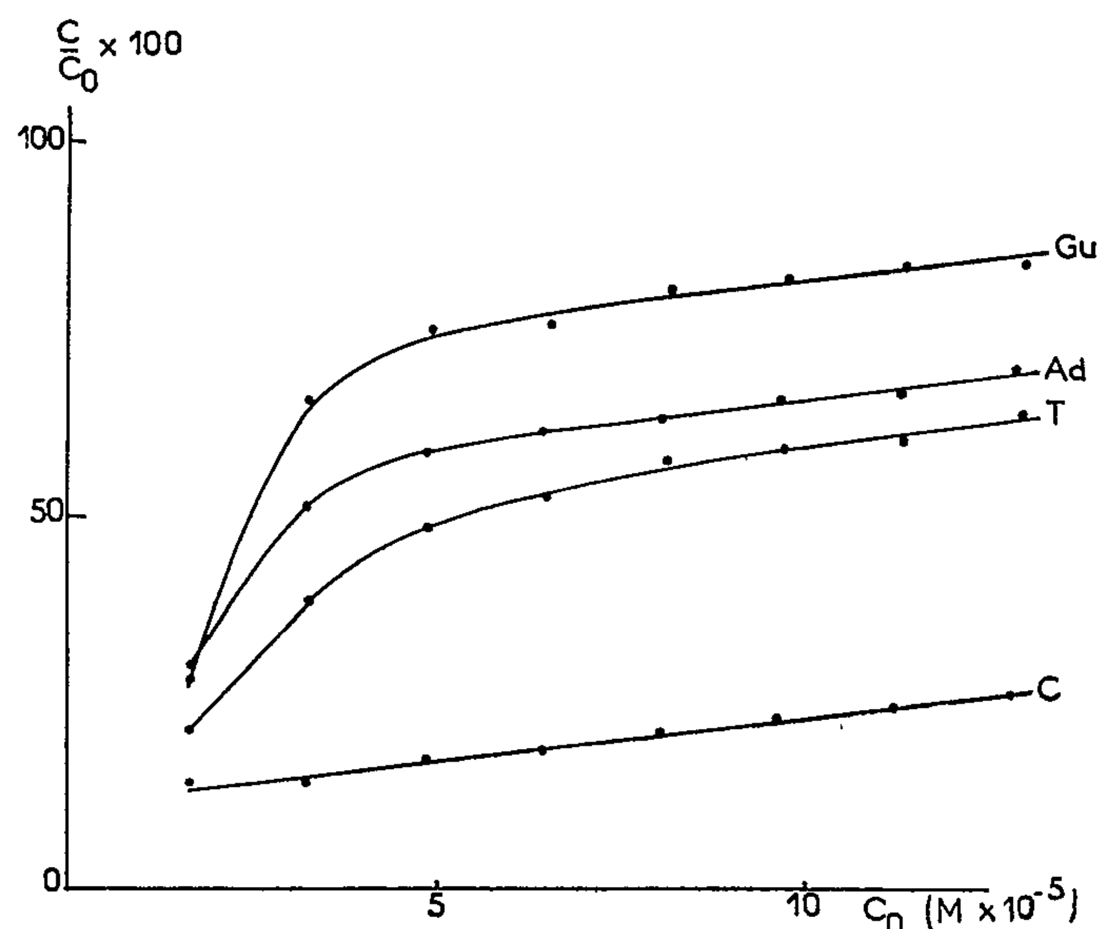


Fig. 1. — Quantité relative de bases restées intactes après action du peroxyde succinique, en fonction de la concentration initiale de leurs solutions (Gu, guanine; Ad, adénine; T, thymine; C, cytosine).

dont l'action se ferait d'autant plus sentir que le rapport peroxyde/base est plus grand. On constate cependant que, quelle que soit sa concentration initiale, la cytosine est beaucoup plus attaquée par le peroxyde que les trois autres bases. Cette action sélective est particulièrement évidente lorsqu'on compare l'action du peroxyde sur les quatre bases dans la partie linéaire des courbes (*fig.* 1) : ainsi à la concentration 5.10^{-5} M il ne reste plus que 15 % de cytosine intacte dans le milieu réactionnel, alors que, dans les mêmes conditions, il reste encore 50 à 75 % des trois autres bases.

Il serait séduisant, dans le cadre des théories récentes sur le mode de transmission de l'information génétique ([11]), de rapporter la spécificité d'action mutagène du peroxyde succinique que nous avions signalée dans un travail précédent ([9]) à son action sélective sur les bases. Des travaux en cours avec ce même peroxyde ainsi qu'avec d'autres agents susceptibles

d'agir de façon spécifique sur l'ADN, ou ses précurseurs, permettront peut-être de préciser la signification biologique des observations rapportées ici.

(1) S. Okada, *Les peroxydes organiques en radiobiologie*, Masson, Paris, 1957, p. 46.
(2) J. Weiss, *ibid.*, p. 42.
(3) G. Schoole, J. Weiss et C. M. Wheeler, *Nature*, 178, 1956, p. 157.
(4) B. Ekert et R. Monier, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 556.
(5) H. J. Muller, *Science*, 66, 1927, p. 84.
(6) F. H. Dickey, G. H. Cleland et C. Lotz, *Proc. Nat. Ac. Sc. U. S. A.*, 35, 1949, p. 58.
(7) C. S. Altenburg, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 40, 1954, p. 1037.
(8) F. H. Sobels, *Nature*, 177, 1956, p. 979.
(9) D. Luzzati et M. R. Chevallier, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 366.
(10) R. Latarjet, N. Rebeyrotte et P. Demerseman, *Les peroxydes organiques en radiobiologie*, Masson, Paris, 1957, p. 61.
(11) S. D. Watson et F. H. C. Crick, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 18, 1953, p. 123.
(12) La présence d'ions Cl^- en grande quantité (au-dessus de M/8) augmente la vitesse d'inactivation. Dans les expériences qui font l'objet de la présente Communication, nous n'avons utilisé que des solvants n'en contenant pas.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

PHARMACOLOGIE. — *Propriétés pharmacologiques de l'uridine-5-triphosphate.* Note de M[lle] JEANNE LÉVY et M[me] ESTERA MICHEL-BER, présentée par M. Léon Binet.

L'acide uridine-5-triphosphorique est doué de nombreuses propriétés pharmacologiques parmi lesquelles la plus spécifique se manifeste par une action inotrope positive sur le muscle cardiaque.

L'acide uridine-5-triphosphorique a été isolé et caractérisé en tant que constituant des acides ribonucléiques des tissus vivants (1).

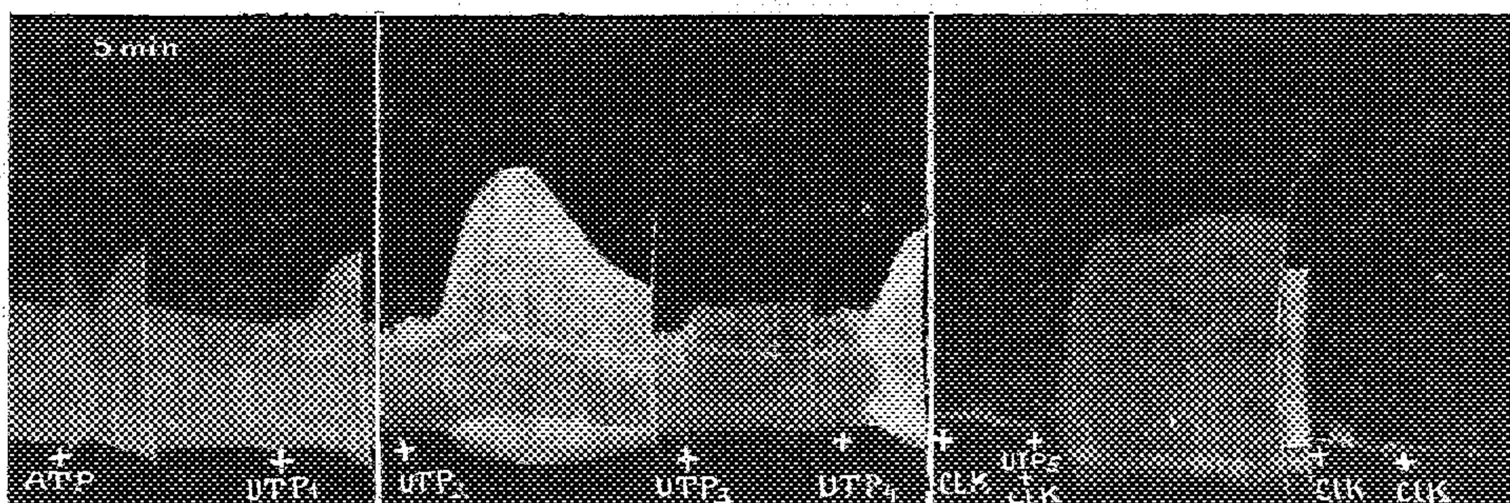


Fig. 1 (tracé réduit de 1/2). — Cœur isolé de Grenouille (canule de Straub).

1re partie : En ATP : administration de 2.10^{-6} de sel de sodium d'acide adénosine-5-triphosphorique.
En UTP_1 : administration de 2.10^{-7} d'acide uridine-5-triphosphorique.

2e partie : En UTP_2 : administration de $7,5.10^{-8}$ de sel de sodium d'acide uridine-5-triphosphorique.
En UTP_3 : administration de $2,5.10^{-8}$ de sel de sodium d'acide uridine-5-triphosphorique.
En UTP_4 : administration de 5.10^{-8} de sel de sodium d'acide uridine-5-triphosphorique.

3e partie : En ClK : administration simultanée de 10^{-3} de KCl et de 5.10^{-8} de sel de sodium d'acide uridine-5-triphosphorique.

Nous avons examiné quelques propriétés pharmacologiques d'un échantillon de sel de sodium d'acide uridine-5-triphosphorique (2). Nous décrirons dans cette note préliminaire ses effets sur le cœur isolé de Grenouille, sur la pression artérielle du Chien, du Lapin et du Rat, sur l'intestin isolé des Rongeurs.

1. ACTIONS CARDIOVASCULAIRES. — A. *Action sur le cœur isolé de Grenouille.* — Nous avons utilisé la méthode de la canule de Straub et comparé, sur cet organe, les actions cardiaques respectives des sels de sodium de l'acide uridine-5-triphosphorique (UTP), de l'acide uridine-5-diphosphorique (UDP) et de l'acide adénosine-5-triphosphorique (ATP).

Comme nous l'avons décrit précédemment (3), ATP exerce, à des concentrations de l'ordre de 10^{-6}, une action triphasique (1re partie, *fig.*) constituée par une phase inotrope positive très brève, une phase inotrope négative peu prononcée, suivie d'une phase inotrope positive prolongée. Par contre, aux faibles dilutions (10^{-8} à 10^{-9}), dans les mêmes conditions, ATP ne provoque que l'action inotrope positive précoce et transitoire. Quant à UTP (4), quelles que soient les concentrations utilisées, il n'exerce que la phase inotrope retardée et prolongée. Cette action parfaitement réversible est fonction de la dose d'UTP (2e partie, *fig.*).

Les concentrations liminaires sont de l'ordre de 5 à 10.10^{-8}, donc 10 à 20 fois plus faibles que celles qui doivent être utilisées avec l'ATP pour obtenir l'action inotrope positive tardive et prolongée (1re partie, *fig.*).

UDP [2] de même origine que UTP, provoque une action inotrope positive comparable à celle qui est provoquée par des concentrations voisines de UTP.

L'action inotrope positive d'UTP résiste aux doses d'adrénolytique (J. L. 408) [4], qui inhibent l'action inotrope positive de l'adrénaline. Elle n'est influencée, ni par le sulfate d'atropine, ni par le dibromure de pentaméthonium.

Fleckenstein et ses collaborateurs ont montré que, sur des lambeaux isolés de cœur de Grenouille, ATP est capable d'enrayer la paralysie potassique [5]. Sur le cœur isolé de Grenouille, nous avons pu montrer que UTP, aux concentrations de 1 à 5.10^{-6}, comme ATP, à la concentration de 5.10^{-6}, régénère l'activité du cœur inhibée par le chlorure de potassium (3e partie, *fig.*).

B. *Action d'UTP sur la pression artérielle.* — UTP provoque de l'hypotension chez le Chien, le Lapin et le Rat anesthésiés, hypotension qui résiste à l'atropine et aux ganglioplégiques.

Le rapport entre les doses hypotensives actives d'UTP et celles d'ATP est égal à : 2 pour le Chien, à 1,6 pour le Lapin et à 10 pour le Rat.

2. ACTION SUR L'INTESTIN ISOLÉ. — UTP exerce une action spasmogène sur l'intestin isolé de Rongeurs.

Cette action se manifeste aux concentrations de 5.10^{-6} sur le duodénum isolé de Rat, de 1 à 2.10^{-5} sur l'iléum isolé de Rat et de $2,5.10^{-5}$ sur l'iléum isolé de Cobaye. Elle n'est modifiée ni par le sulfate d'atropine ($1,25.10^{-8}$), ni par le dibromure de pentaméthonium ($1,25.10^{-5}$), ni par le prométhazine ($1,25.10^{-8}$). Par contre, l'action spasmogène de UTP est supprimée par le chlorhydrate de papavérine (5 à 10.10^{-6}) aux concentrations auxquelles cette substance inhibe les effets de $BaCl_2$.

CONCLUSIONS. — UTP est doué d'une pluralité de propriétés pharmacologiques. Son action la plus spécifique s'exerce sur le muscle cardiaque; ses effets sur le muscle lisse (vaisseaux, intestin) ne se manifestent qu'à doses plus élevées.

A l'exception de UDP aucun autre dérivé de l'uridine étudié par nous jusqu'ici (uridine, acide uridine-3-monophosphorique, acide uridine-5-monophosphorique) ne présente de propriétés comparables, même à des concentrations nettement plus élevées.

(1) H. M. KALCKAR et E. CUTOLO, 2e *Congrès international de Biochimie*, Paris, 1952, p. 260; H. M. KALCKAR, *Science*, 119, 1954, p. 479-480; S. H. LIPTON, S. A. MORELL, A. FRIEDEN et R. M. BOCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5449-5450.

(2) Cet échantillon provient de S.I.G.M.A., Chem. Comp. Saint-Louis, U. S. A.

(3) L. BUCHEL, J. LÉVY et E. MICHEL, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 173-199.

(4) J. L. 408 : chlorhydrate de di(phénoxy-2-éthyl)amine.

(5) A. FLECKENSTEIN, H. HOCHREIN et H. KOTOVSKI, *Arch. ges. Physiol.*, 265, 1958, p. 485-487 attribuent ce phénomène à une restitution du potentiel de membrane par ATP, hypothèse controversée par J. DUDEL et W. TRAUTWEIN, *Arch. ges. Physiol.*, 267, 1958, p. 200-205.

(*Faculté de Médecine, Paris.*)

SÉROLOGIE. — *Les protéines du sérum sanguin chez les Élasmobranches* (Scyllium catulus *et* Scyllorhinus canicula). Note de Mme **Andrée Drilhon** et M. **Jean-M. Fine**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Les résultats publiés concernant la présence ou l'absence d'albumine dans les sérums de Sélaciens sont apparemment discordants suivant que la méthode d'investigation employée est la précipitation chimique ou l'analyse électrophorétique.

Au cours de nos précédentes recherches (1), (2) nous avions signalé que chez les espèces *Scyllium catulus* et *Scyllorhinus canicula*, la fraction protéique de mobilité électrophorétique la plus élevée avait une mobilité analogue à celle des globulines α_1 humaines et qu'aucune fraction n'avait, chez ces animaux, de mobilité analogue à celle de l'albumine. Cependant, certains travaux basés sur la précipitation par les sels neutres plaidaient en faveur de la présence d'albumine chez ces poissons (3).

Dans cette Note, nous apportons les arguments susceptibles de confirmer l'absence d'albumine dans le sérum de ces deux espèces.

Les animaux étudiés provenaient, soit de Roscoff (pêche d'hiver), soit de Monaco (pêche de printemps). Ils ont été saignés 24 h après leur capture et n'ont subi ni stabulation, ni jeûne préalable au laboratoire.

a. Les dosages chimiques de l'albumine ont été réalisés à l'aide de techniques assurant une précipitation de l'albumine *vraie*.

Les méthodes de précipitation au sulfate d'ammonium ne permettent d'obtenir qu'un mélange d'albumine et d'α_1-globulines (Tisélius), ce qui expliquerait le rapport $S/G > 1$ trouvé par certains auteurs chez les Sélaciens, ce rapport élevé étant dû, non à l'albumine vraie, mais à la fraction α_1 abondante chez ces animaux.

Nous avons utilisé deux sortes de techniques :

1° *Celle de Wolfson* (4), modifiée, avec dosage photométrique de la coloration du biuret et comprenant, soit une précipitation au sulfite de sodium à 28 % laissant l'albumine seule en solution, soit une précipitation au sulfate de sodium à 23 % laissant l'ensemble albumine + α_1 en solution.

2° *Celle de Delaville*, qui consiste en la précipitation des globulines à l'alcool trichloracétique à 1 % suivie de la précipitation des albumines dans le surnageant par l'ammoniaque à pH 6.

Ces deux techniques *nous confirment l'absence* d'albumine dans les sérums étudiés, et la présence d'une fraction α_1 importante dans le cas de précipitation au sulfate d'ammonium. Les résultats quantitatifs et systématiques seront donnés ultérieurement.

b. L'électrophorèse en phase libre [appareil Strubbin (Bâle), tampon Véronal à pH 8,6 $\mu = 0{,}1$], réalisée comparativement sur un échantillon

d'albumine humaine et sur les sérums étudiés, montre une infime fraction protéique (< 1 %) possédant la mobilité électrophorétique de l'albumine humaine (*fig.* 1 *a*).

c. L'électrophorèse en gel d'amidon confirme entièrement les résultats que nous avions obtenus, soit par l'électrophorèse sur papier, soit par l'électrophorèse en gélose.

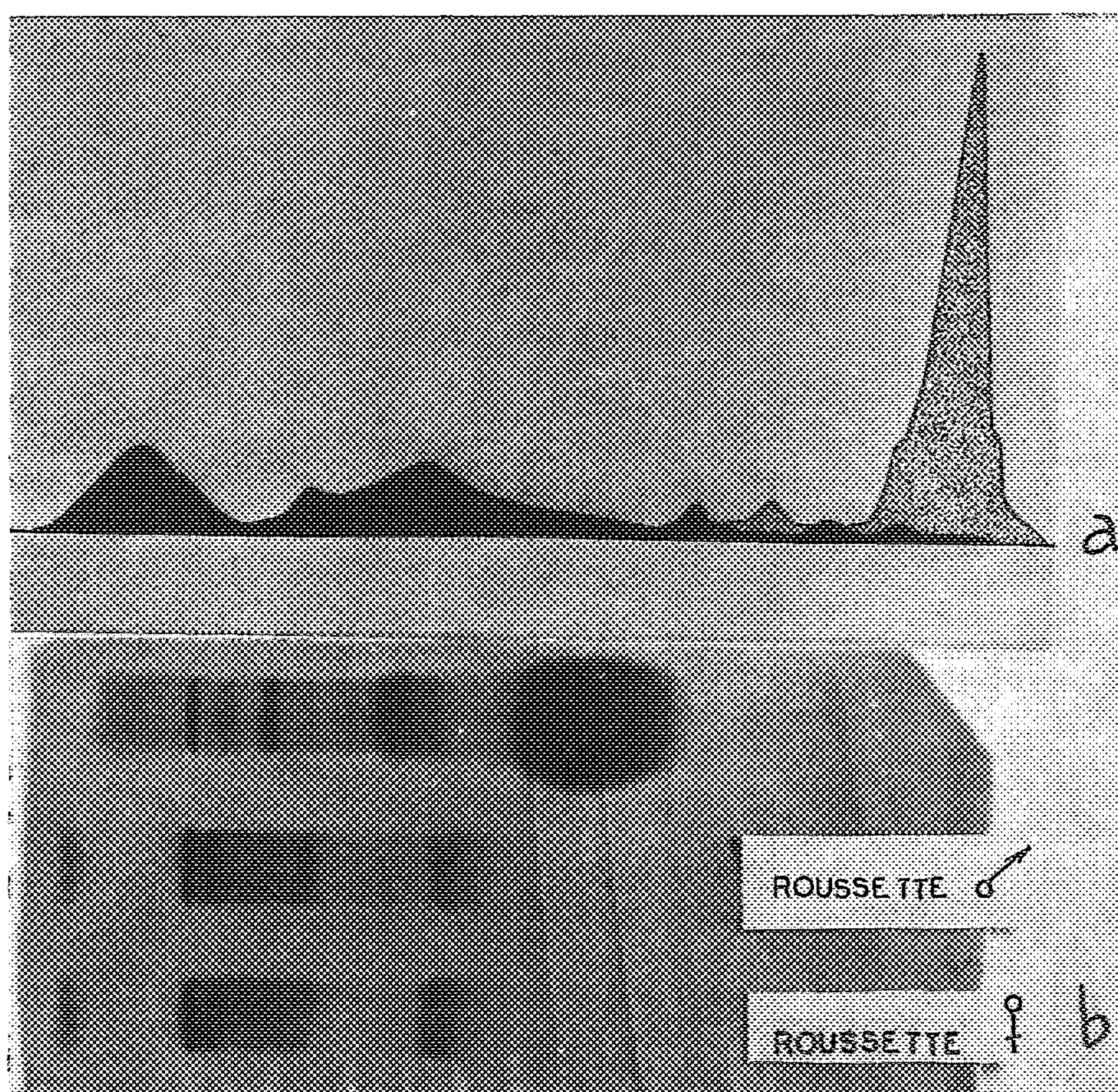


Fig. 1 *a*. — Électrophorèse en phase libre (appareil Strubbin) d'un sérum de Roussette (en noir), d'une fraction albumine humaine (en pointillé) (zone descendante à 107 mn).

Fig. 1 *b*. — Électrophorèse en gel d'amidon d'un sérum humain et de deux sérums de Roussette. Coloration à l'Amidoschwarz 10 B.

On peut voir sur la figure 1 *b* les résultats du protéinogramme en gel d'amidon effectué comparativement à un sérum humain. L'image électrophorétique est caractérisée :

1° par l'absence de protéine ayant une mobilité comparable à l'albumine humaine;

2° par la présence de γ-globulines sous forme de fraction peu mobile, très homogène, présence confirmée par les autres modes d'électrophorèse (libre ou de zone) et la positivité de la réaction de Kunkel au So_4Zn.

Les observations faites sur le sérum d'autres espèces d'Élasmobranches, soit en électrophorèse sur papier (Irisawa) ([5]), soit en gel d'amidon (Engle) ([6]) confirment nos résultats. L'absence d'albumine sérique chez dix espèces de tortues ([7]) montre également que ce caractère n'est pas exclusivement l'apanage des Sélaciens, mais peut exister chez certains reptiles alors que d'autres (Ophidiens) possèdent de l'albumine et même des préalbumines ([8]).

Certains auteurs ([6]) ont établi un lien entre la présence ou l'absence de γ-globulines et celle des plasmocytes. En ce qui concerne les albumines on peut également être tenté de penser que l'absence de celles-ci est peut-être en liaison avec des caractères anatomiques et biologiques particuliers aux Sélaciens, à savoir, la structure primitive du parenchyme hépatique, la dimension des glomérules des néphrons et la teneur élevée en urée sanguine chez ces animaux.

([1]) A. Drilhon et J. M. Fine, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1676.
([2]) A. Drilhon, J. M. Fine et F. Daoulas, *Ann. Inst. Océanogr.*, 35, fasc. 2, 1958, p. 145.
([3]) D. Cordier, R. Barnoud et coll., *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1912.
([4]) N. Q. Wolfson et coll., *Amer. J. Clin. Path.*, 18, 1948, p. 9.
([5]) H. Irisawa et A. Irisawa, *Science*, 120, 1954, p. 849.
([6]) R. L. Engle, K. R. Woods et coll., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 905.
([7]) E. Cohen et G. B. Stickler, *Science*, 127, 1958, p. 1392.
([8]) J. M. Fine et coll., *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 378.

CANCÉROLOGIE. — *Cancer du glucinium et fixation de l'histamine par le métal.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Le glucinium (Be) métal cancérigène, provoquant l'apparition de tumeurs *in situ*, complexe l'histamine et se rattache par son affinité pour l'amine nerveuse à l'ensemble des substances actives, tant organiques que minérales.

Le caractère cancérigène du glucinium (Be) est établi. Le danger s'est révélé pour les traces de l'élément même réduites à 1 μg par mètre cube d'air (1).

Sous l'action des poussières ou des vapeurs de Be, les tumeurs se sont développées sur la peau (2) à (6), dans le poumon (7) à (17) et aussi dans les os (7), (18) chez l'Homme. L'expérimentation pratiquée sur divers animaux conduit aux résultats suivants : administré par voie respiratoire (7), (9), (17); introduit dans la peau (5); injecté par voie sous-cutanée ou intra-veineuse (25), (26), Be est retrouvé *in situ*; après un contact prolongé et sous l'action de fortes doses, il apparaît dans différents organes et, tout particulièrement, dans les os (19) à (26) et (7). L'oxyde est hautement dangereux (19), (20), (21).

En ce qui concerne les cancers des os, l'action de Be sur une phosphatase alcaline (27), (28), (29), (30), (1) est établie et discutée. Quant à la naissance des tumeurs *in situ*, différents auteurs émettent l'hypothèse d'une complexion par un substrat cellulaire; la possibilité d'une liaison covalente est même entrevue (25), (26).

Les lignes qui suivent établissent l'existence d'une telle complexion.

La solubilité de l'hydroxyde franche en milieu très acide (Be^{++}, Be_2O^{++}) se réduit à 10^{-2} M à pH 5,7 et tombe à 10^{-5} M à pH 7,4. Les pH croissants amènent une précipitation quasi totale de Be $(OH)_2$ jusqu'à pH 13 où une redissolution se produit ($Be_2O_3^{--}$, BeO_2^{--}, BeO_2H^-) (31).

Si l'on fait en phase aqueuse des mélanges équimoléculaires M/100 de chlorure de glucinium ($BeCl_2$, pH 5) et d'histamine (Hi, pH 9) en proportions variables suivant la méthode de Job, un précipité gélatineux de Be $(OH)_2 n H_2O$ se forme dans les milieux alcalins. Après 24 h de contact, les mélanges hétérogènes une fois décantés, les variations continues appliquées à l'absorption lumineuse font apparaître un maximum sur des courbes particulièrement éloquentes (*fig.* A).

Une solubilisation de Be $(OH)_2$ se produit qui révèle l'existence d'une interaction Be-Hi. Le maximum (pH 6,5) se déplace légèrement vers la droite lorsque la concentration des constituants passe de M/100 à M/200 en raison de l'état hétérogène des mélanges. La solution s'enrichit avec le temps. Les courbes 3 et 3′ (*fig.* A) sont obtenues à partir des mêmes mélanges décantés après 24 h (courbe 3) et après 36 h (courbe 3′) de contact.

Or, on constate généralement qu'un chélate se forme lorsque la solution aqueuse d'un composé organique dissout l'hydroxyde de glucinium ([32a]).

Il a paru opportun d'opérer à force ionique constante et dans la zone des pH inférieurs à 5. Ces conditions sont réalisées par l'introduction de Hi 2 HCl, M 10^{-1} dans le milieu, Hi 2 HCl ne réagissant ni sur Hi, ni sur Cl_2Be dans les limites d'observation. Les écarts à la loi d'additivité atteignent alors un maximum fixe correspondant à une molécule de $BeCl_2$ pour deux molécules de Hi (*fig.* B).

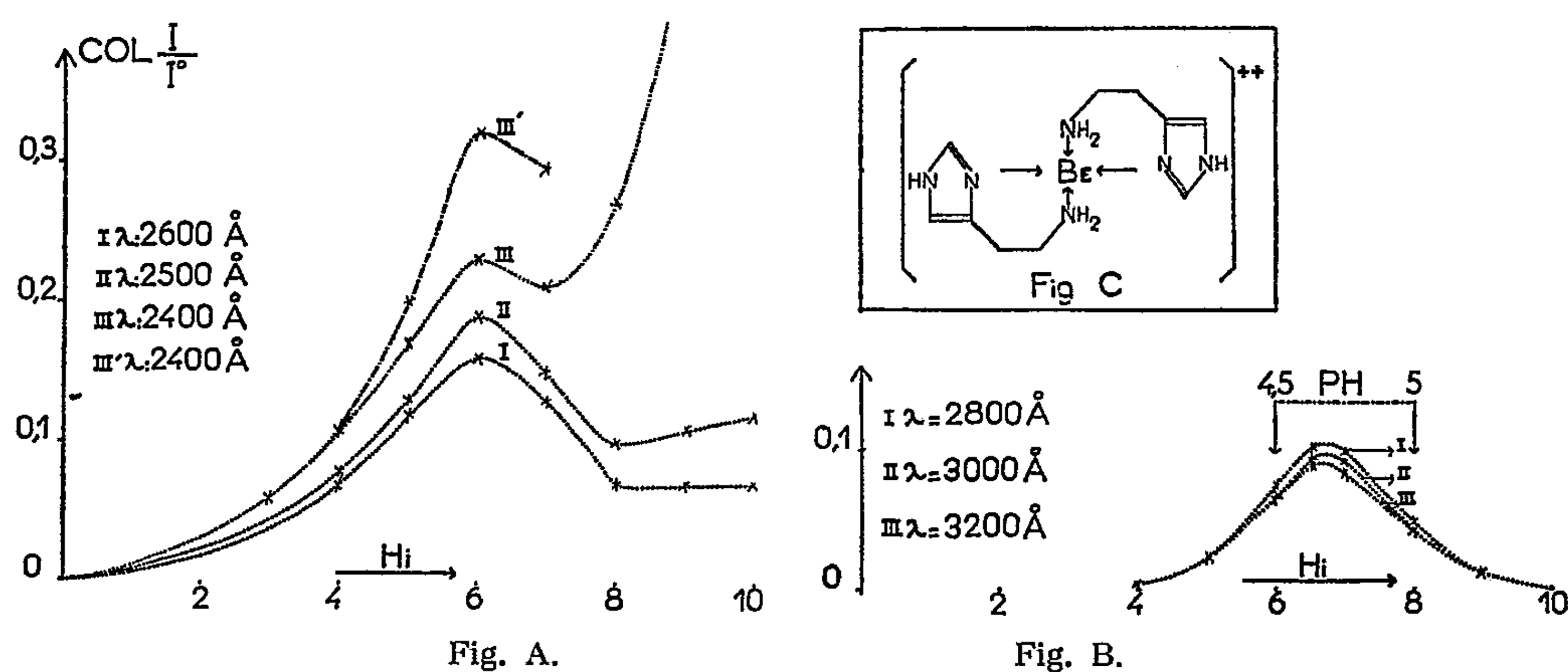


Fig. A. Fig. B.

Fig. A. — Densité optique des mélanges équimoléculaires M/100 Cl_2 Be-Hi, variations continues $e = 2$ cm.

Fig. B. — Densité optique des mélanges équimoléculaires M/200 Cl_2 Be-Hi, à force ionique constante $\mu \neq 0,2$; écarts à la loi d'additivité $e = 3$ cm

Il est permis de considérer qu'un cation complexe du type chélaté prend naissance (*fig.* C), voisin de celui trouvé avec l'éthylène diamine ([32b]).

Il est intéressant de relever que Be coordine, en général, avec une extrême facilité les dérivés organiques oxygénés mais non pas les dérivés azotés, l'affinité de Be étant très faible pour l'azote de tels dérivés. Cette affinité réelle pour les atomes d'azote histaminique se rattache ainsi à l'affinité générale des substances cancérigènes pour l'histamine ([33]).

(1) R. H. HALL, J. K. SCOTT, S. LASKIN, C. A. STROND et H. E. STOKINGER, *Arch. Ind. Hyg. and Occup. Med.*, 2, 1950, p. 25.

(2) J. PYRE et W. H. OATWAY Jr, *Arizona Med.*, 4, 1947, p. 21.

(3) J. PYRE et W. H. OATWAY Jr, *Abstr. Indust. Hyg. and Toxicology*, 30, 1948, p. 37.

(4) F. R. DUTRA, *Arch. of Dermat. and Syphil.*, 60, 1949, p. 1140.

(5) R. FRANK et M. D. DUTRA, *Arch. Ind. Hyg.*, 3, 1951, p. 81.

(6) R. S. GRIER, P. NASH et D. G. FREIMAN, *J. Ind. Hyg. and Toxicol.*, 30, 1948, p. 228-237.

(7) F. R. DUTRA, E. J. LARGENT et J. L. ROTH, *Arch. Path.*, 51, 1951, p. 474-479.

(8) F. R. DUTRA, *Amer. J. Path.*, 24, 1948, p. 1137-1165.

(9) J. M. DE NARDI, H. S. VAN ORDSTRAUD et M. G. CAMORDY, *Amer. J. Med.*, 7, 1949, p. 345-355.

(10) A. J. VORWALD, *Occup. Med.*, 5, 1948, p. 684-689.

(11) L. U. GARDNER, *Trans. of the eleventh ann. meeting ind Hyg. found Amer.*, 1946.

([12]) H. S. Van Ordstraud, R. Hughes et M. G. Carmody, *Cleveland Clin. Quart*, 10, 1913, p. 10-18.

([13]) H. L. Hardy et I. R. Tabershaw, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 28, 1946, p. 197-211.

([14]) R. A. Bruce, Lovejoy Jr et coll., Restriced document U. R.-38, Atomic Energy Commission, 1948.

([15]) H. L. Higgins, *Connecticut M. J.*, 2, 1947, p. 330-339.

([16]) J. E. Kress et K. B. Crispell, *Guthric Clin. Bull.*, 13, 1944, p. 91-95.

([17]) H. James, M. D. Sterner et M. Eisenbud, *Arch. of Ind. Hyg. Occup. Med.*, 4, 1951, p. 122.

([18]) H. S. Martland, *Encyclop. of Hyg. Path. and Social Welf. Supp.*, Geneva-Switzerland Intern. Labour Off., 1939.

([19]) F. R. Dutra et E. J. Largent, *Amer. J. Path.*, 26, 1950, p. 197-202.

([20]) M. R. Hoagland, R. S. Grier et M. B. Hood, *Canc. Res.*, 4, 1950, p. 629-635.

([21]) J. M. Barnes, *Lancet*, 1, 1950, p. 463.

([22]) L. U. Gardner et Heslington, *Fed. Proc.*, 5, 1946, p. 221.

([23]) P. Nash, *Lancet*, 1950, p. 519.

([24]) A. M. Cloudman, D. Vining, S. Barkulis et J. J. Nickson, *Amer. J. Path.*, 25, 1949, p. 810.

([25]) J. M. Barnes, F. A. Denz et H. A. Sissons, *Brit. J. of Canc.*, 4, 1950, p. 212.

([26]) W. N. Aldridge, J. M. Barnes et F. A. Denz, *Brit. J. exp. Path.*, 30, 1949, p. 375.

([27]) K. P. Dubois, K. W. Cochran et M. Mazur, *Science*, 110, 1949, p. 420-422.

([28]) C. C. Franxen et R. Mc Leon, *Amer. J. Canc.*, 24, 1935, p. 299-312.

([29]) R. S. Grier, M. B. Hood et M. B. Hoagland, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 289-298.

([30]) F. W. Klemperer, J. M. Miller et C. J. Hill, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 281-288.

([31]) G. Charlot, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*, Masson et Cie, Paris, 1949, p. 159.

([32]) P. Silber, *Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1958 : *a.* p. 64; *b.* p. 127 et 128.

([33]) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2113; 245, 1957, p. 1850; 246, 1958, p. 2423 et3136; 247, 1958, p. 1681.

THÉRAPEUTIQUE. — *Premiers résultats du traitement de l'intoxication barbiturique chez l'Homme par une technique strictement physiologique : l'alcalinisation.* Note de MM. **Pierre Mollaret**, **Maurice Rapin**, **Jean-Jacques Pocidalo** et **Jean-Julien Monsallier**, présentée par M. Georges Guillain.

Les auteurs rapportent les résultats obtenus chez 50 premiers malades grâce à l'application de la méthode d'alcalinisation déduite des résultats expérimentaux communiqués dans la Note précédente [1].

Le traitement du coma barbiturique avait franchi une étape dans ces dernières années, lorsque l'andidotisme par drogues convulsivantes eut cédé la place à un traitement de réanimation simple, consistant à maintenir le sujet intoxiqué dans des conditions de survie aussi normales que possible. Une nouvelle étape nous paraît devoir être franchie grâce à l'adjonction à la réanimation de notre technique physiologique d'épuration accélérée de l'organisme. Partant de la démonstration que l'alcalose plasmatique entraînait une migration du phénobarbital hors des cellules et que l'alcalose urinaire augmentait l'élimination rénale du toxique en inhibant la réabsorption tubulaire, nous avons entrepris, au Centre de Réanimation neuro-respiratoire de l'Hôpital Claude-Bernard, l'application systématique de ce traitement aux malades adressés en état de coma barbiturique. Nous rapportons ici les résultats obtenus chez nos premiers malades.

Les méthodes utilisées ont été, d'une part, celles requises par tout comateux nécessitant un traitement de réanimation (contrôle biologique de la ventilation, de l'équilibre hydroélectrolytique et de l'hémodynamique, alimentation artificielle en fonction des données de contrôle).

Parallèlement, a été mis, en application systématique, le traitement épurateur, basé sur l'alcalinisation des milieux de l'organisme.

a. Chez les malades non trachéotomisés, ni intubés, l'alcalinisation du plasma et des urines a été effectuée par l'injection de bicarbonate à 14 ‰, les quantités administrées par 24 h pouvant s'élever jusqu'à 5 000 ou 6 000 ml.

b. Chez les malades trachéotomisés ou intubés (du fait de l'apparition d'une insuffisance respiratoire), nous avons utilisé des perfusions de sérum bicarbonaté à 30 ‰, associées à la ventilation artificielle par appareil d'Engström. La ventilation artificielle, en supprimant les risques de dépression respiratoire, ajoute encore l'avantage de permettre une élévation du pH sanguin qui ne doit néanmoins, dans aucun cas, excéder 7,60 ; ceci implique la nécessité de contrôler de manière régulière l'équilibre acidobasique des malades.

Résultats. — Ils n'appellent aucun commentaire, car, chez cette première série de 50 malades, tous intoxiqués par de fortes doses de barbi-

turiques, la mortalité a été nulle et les 50 malades ont guéri sans séquelles.

Discussion. — L'efficacité de la méthode est d'emblée prouvée par le succès thérapeutique, d'autant que les doses absorbées par certains étaient de 5 à 12 g de phénobarbital, barbiturique dont le catabolisme par l'organisme est très faible. Une telle efficacité peut encore être jugée en comparant des cas privilégiés qui s'étaient présentés dans des conditions similaires. C'est ainsi que deux malades, du même âge et de poids approximativement analogue, avaient absorbé une dose identique de barbiturique; les concentrations plasmatiques trouvées étaient approximativement de 149 mg°/₀₀ pour l'un et de 150,5 mg°/₀₀ chez l'autre. Le premier, traité par un simple traitement de réanimation, a vu son coma ne cesser qu'au bout de 11 jours, tandis que le second était réveillé après 3 jours. Il faut signaler enfin que l'existence d'un collapsus cardio-vasculaire, qui complique si fréquemment et si gravement le coma barbiturique, n'est pas une contre-indication à cette méthode, à la condition de perfuser concomitamment par voie veineuse une solution de nor-adrénaline.

Conclusions. — En application des recherches expérimentales sur l'intoxication barbiturique chez le Chien, un nouveau mode de traitement épurateur par l'alcalinisation de l'organisme a été institué chez 50 comateux présentant une intoxication barbiturique grave; les 50 sujets ont tous guéri sans séquelles.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2257.

(*Centre de Réanimation neuro-respiratoire de l'Hôpital Claude-Bernard.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

MM. **Louis Emberger**, Correspondant de l'Académie, **Roger de Vilmorin René Rol** sont adjoints à la délégation française, précédemment formée, au **IXe Congrès International de Botanique** qui doit avoir lieu à Montréal, du 19 au 29 août 1959.

Sur la proposition du Comité National d'Histoire et de Philosophie des sciences, la délégation française à la **IXe Assemblée générale** de l'**Union Internationale d'Histoire et de Philosophie des sciences**, qui aura lieu à Barcelone et Madrid, du 1er au 8 septembre 1959, sera composée ainsi qu'il suit :

MM. **Maurice Fréchet**, **René Poirier**, Membres de l'Institut; MM. **Charles Bedel**, **Georges Canguilhem**, **Pierre Costabel**, **Pierre Huard**, **Alexandre Koyré**, **Jean Theodorides**, **René Taton**, Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, M. **Ernest Wickersheimer**, Membres du Comité National d'Histoire et de Philosophie des Sciences; Mlle **Marie-Thérèse d'Alverny**, M. **Arthur Birembaut**, Mlles **Madeleine Courtin**, **Suzanne Delorme**, MM. **André Léveillé**, **François Russo**, Mlle **Andrée Tétry**, Membres du Groupe Français d'Historiens des Sciences.

La Section de Physique, par l'organe de M. **Gustave Ribaud**, remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Eugène Darmois* :

En première ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...... MM. **Pierre Auger**. **Alfred Kastler**.

En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...... MM. **Jean Laval**. **Jean Lecomte**. **René Lucas**. **Marcel Pauthenier**.

A ces noms, l'Académie adjoint celui de M. **Yves Le Grand**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1959.

(*suite*).

Publications de la Faculté des lettres de l'Université de Strasbourg. Fasc. 137. *Gœthe et l'esprit français. Actes du colloque international de Strasbourg* 23-27 *avril* 1957. *Gœthe et les naturalistes français*, par MARC KLEIN. Paris, Société d'éditions Les Belles lettres, 1958; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Jean-Baptiste Bousingault 1802-1887, av ELLEN GLEDITSCH. Saertrykk av *Naturen*, nr 6, 1958; 1 fasc. 22 cm (en langue suédoise).

Victor Amazaspovitch Ambartsumian. Article d'introduction, par L. V. MIRZOYAN. *Bibliographie*, par E. S. VLASIAN et S. S. JARYTCHIAN. Erevan, Académie des Sciences d'Arménie, 1958; 1 fasc. 17 cm (en langue russe).

Ob evolioutsii galaktik, par VICTOR A. AMBARTSUMIAN. Erevan, Publications de l'Académie des Sciences d'Arménie, 1958; 1 fasc. 25 cm (en langue russe).

On the origin of galaxies and *On the evolution of galaxies*, by VICTOR A. AMBARTSUMIAN. Erevan, 1958; 2 fasc. 26 cm.

Theoretical astrophysics, by VICTOR A. AMBARTSUMIAN. Translated from the russian, by J. B. SYKES. London, New-York, Paris, Los-Angeles, Pergamon Press, 1958; 1 vol. 24 cm.

Heinrich Theophil Bäschlin (1845-1887), *Schaffhausen/Montpellier, der Begründer der Verbandwatte. Industrie*, von ALBERT E. SCHUBIGER. Extrait de *Internationale Gesselschaft für Geschichte der Pharmazie e : V* , 1958, Stuttgart; 1 fasc. 21 cm.

Rede des Stellvertreters des Vorsitzenden des Ministerrates Heinrich Rau auf dem Staatsakt anlässlich der 400-Jahr-Feier der Friedrich-Schiller-Universität Jena am 2 september 1958; 1 fasc. 20,5 cm.

Council of Academies of the federative people's republic of Yugoslavia. *The Academies of science in the federative people's republic of Yugoslavia.* Beograd, 1958; 1 vol. 21 cm.

Det Norske videnskaps-Akademi i Oslo 1857-1957, av *Leiv Amundsen*. I. Oslo, I Kommisjon Hos H. Aschehoug and C° (W. Nygaard), 1957; 1 vol. 26,5 cm.

Influencia de la actividad solar sobre el desarrollo de epidermias y Mortandad, por ANGEL C. F. BINAGHI, in *La Semana médica*, año LXIV, t. 111, n° 16, 1957; 1 tirage à part 28 cm.

Introduccion al estudio del comportamiento de la fisiologia humana en Astronautica, por ANGEL BINAGHI, in *La semana médica*, año LXV, t. 112, nº 24, 1958; Buenos Aires, 1958; 1 tirage à part 26,5 cm.

Influence du déséquilibre alimentaire sur la morphologie, la physiologie et l'hérédité de Drosophila melanogaster, par MARIA VALADARES, in *Portugaliae Acta biologica*, série A, vol. 5, nº 3. Lisboa, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Service géologique de Madagascar. *L'œuvre géologique de Henri Perrier de La Bâthie explorateur de Madagascar*, par HENRI BESAIRIE. Tananarive, 1958; 1 fasc. 26 cm.

Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité, par MARIE-ANTOINETTE TONNELAT. Paris, Masson, 1959; 1 vol. 24 cm.

Territoire de Madagascar. *Annales géologiques de Madagascar*, fasc. XXV. *Monographie des Madréporaires fossiles de Madagascar*, par JAMES ALLOITEAU. Paris, Imprimerie typographique d'édition, 1958; 1 vol. 27 cm.

Mécanique quantique, par ALBERT MESSIAH. T. I. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 25 cm.

Borba za Jadranske pruge i njeni ekonomski ciljevi, par ZVONIMIR JELINOVIC. Zagreb, Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti, 1957; 1 vol. 24 cm.

Diskussion der sundmanschen Lösung des dreikörperproblems, von RADOVAN VERNIC. Zagreb, Südslavische Akademie der Wissenschaften und Künste, 1954; 1 vol. 24 cm.

Agrarno-Proizvodni odnosi na producju dubrovacke republike od XIII. do XV. stoljeca, par DRAGAN ROLLER. Zagreb, Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti, 1955; 1 vol. 24 cm.

Rudzer Boskovic, par ZELJKO MARKOVIC. Zagreb, Jugoslavenska Akademija Znanosti i umjetnosti, 1957; 1 vol. 20 cm.

Prodromus flore briofita Jugoslavije, par ZLATKO PAVLETIC. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1959; 1 vol. 24 cm.

Spolne Bolesti njihova etiologija, staticka i dinamicka simptomatologija, terapija i socijalno-medicinoko znacenje, par FRANJO KOGOJ. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1955; 1 vol. 24 cm.

Nametnici i nametnicke Bolesti domace peradi, par IVO BABIC, MARCEL DELAK, DAVOR MIKACIC. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1956; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Léopold Escande** signale la présence de M. **Waclaw Olszak**, Membre de l'Académie polonaise des sciences, Professeur à l'École Polytechnique de Varsovie. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

MÉCANIQUE. — *Relaxation et écrouissage.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Je me rapporte encore une fois à la théorie de Volterra sur l'hérédité linéaire (1) où l'expression d'une quelconque des caractéristiques de la déformation plastique d'un corps à un instant donné T peut toujours se mettre sous la forme (2)

$$\bar{\varepsilon}(\mathrm{T})=\int_0^{\mathrm{T}} \varepsilon(t) f(t)\, dt,$$

$\varepsilon(t)$ étant la correspondante caractéristique de la déformation élastique à un instant quelconque t de l'intervalle (o, T) et $f(t)$ le coefficient d'hérédité.

On se propose ici d'étudier les déformations d'un corps soumis à l'action de forces croissantes (ou décroissantes) linéairement dans le temps, de manière que la déformation élastique — fonction linéaire de la sollicitation — soit

$$\varepsilon(t)=ct \qquad (c=\mathrm{Cte})$$

et cela dans l'hypothèse que le coefficient d'hérédité soit une fonction de

l'état de déformation élastique, et qu'on puisse l'écrire sous la forme, d'ailleurs très générale,

$$f(t) = a_1 + a_2\varepsilon(t) + a_3\varepsilon^2(t) + \dots$$

ou bien

$$f(t) = a_1 + a_2 ct + a_3 c^2 t^2 + \dots.$$

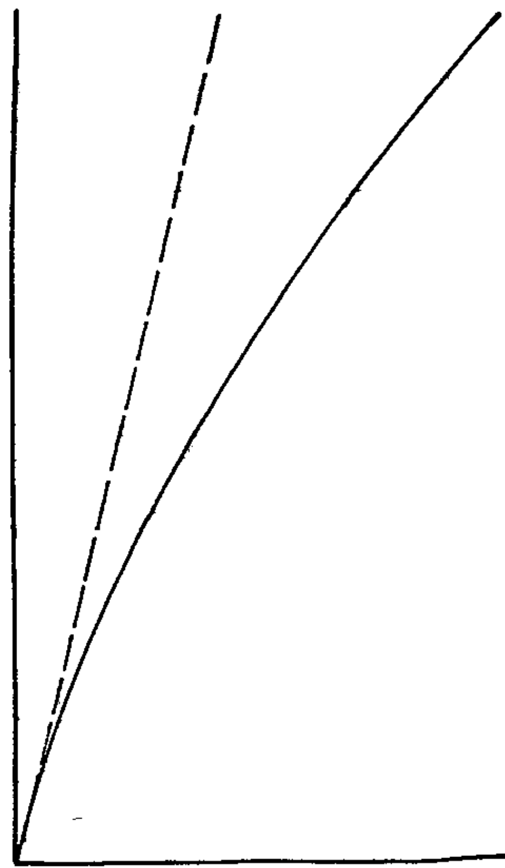


Fig. 1.

Dans ces conditions, la caractéristique considérée de la déformation plastique sera

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}(T) &= \int_0^T ct(a_1 + a_2 ct + a_3 c^2 t^2 + \dots)\,dt \\ &= ca_1\frac{T^2}{2} + c^2 a_2 \frac{T^3}{3} + c^3 a_3 \frac{T^4}{4} + \dots \\ &= \frac{a_1 T}{2}\varepsilon(T) + \frac{a_2 T}{3}\varepsilon^2(T) + \frac{a_3 T}{4}\varepsilon^3(T) + \dots \\ &= \frac{a_1}{2c}\varepsilon^2(T) + \frac{a_2}{3c}\varepsilon^3(T) + \frac{a_3}{4c}\varepsilon^4(T) + \dots.\end{aligned}$$

Nous écrirons plus simplement

$$\bar{\varepsilon} = k_1\varepsilon^2 + k_2\varepsilon^3 + k_3\varepsilon^4 + \dots,$$

où il est bien entendu que ε et $\bar{\varepsilon}$ mesurent respectivement les déformations élastiques et les déformations plastiques qui, à l'instant T, coexistent en vertu d'une sollicitation qui est allée croissant linéairement avec le temps dans l'intervalle (o, T).

Limitée à son premier terme

$$\bar{\varepsilon} = k_1\varepsilon^2$$

cette expression coïncide naturellement avec celle que nous avons obtenue en supposant f constant ([3]), c'est-à-dire dans l'absence de tout phénomène de relaxation ou d'écrouissage. Nous savons que graphiquement elle peut se représenter par un arc de parabole (*fig.* 1).

Si l'on veut, au contraire, tenir compte de ces phénomènes il suffit d'introduire un ou plusieurs des termes fonctions du temps; on pourra supposer, par exemple,

$$k_n \neq 0.$$

Deux cas peuvent alors se présenter, selon que

$$k_n > 0 \quad \text{ou} \quad k_n < 0$$

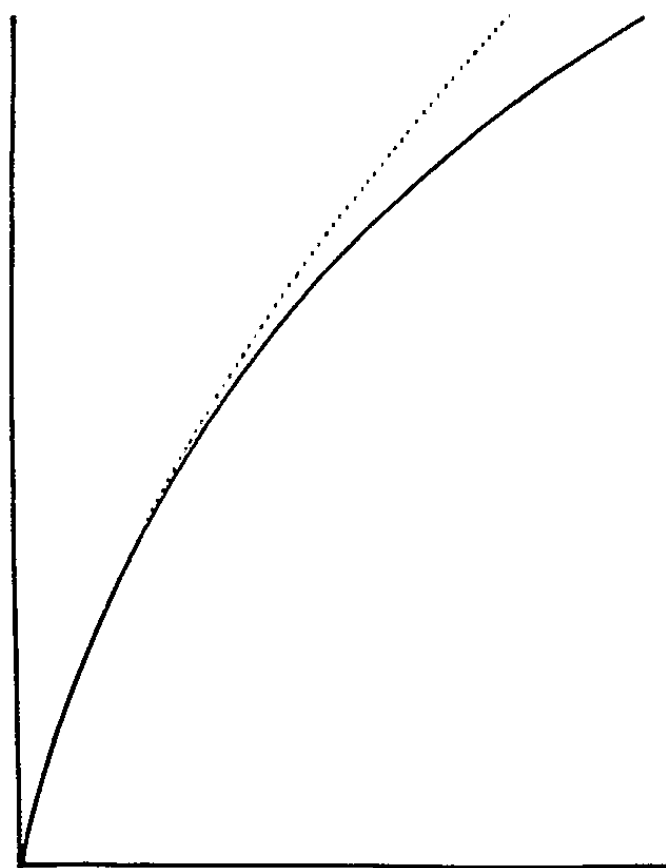


Fig. 2.

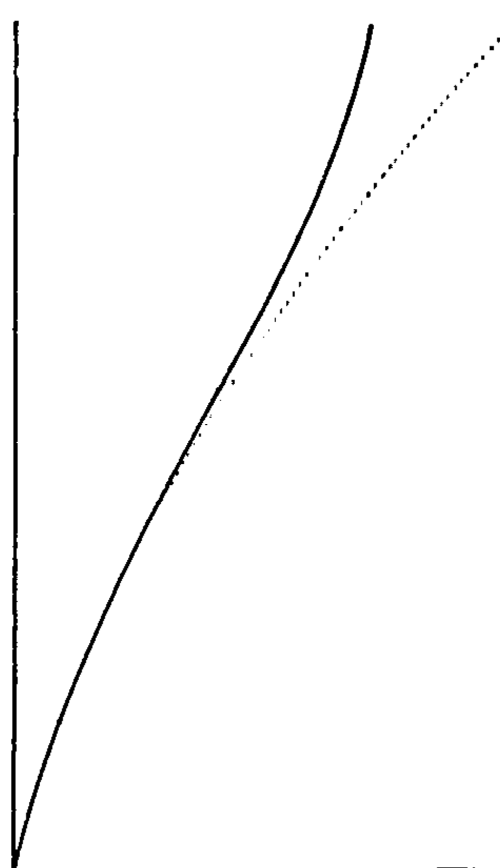


Fig. 3.

Si en effet k_n est positif, la courbe représentative du phénomène (*fig.* 2), après avoir suivi de près, pendant un certain temps, la parabole (pointillée) dont nous parlions tout à l'heure, s'en éloigne progressivement, se courbant de plus en plus vers l'axe des déformations. Cette allure caractérise la « relaxation » qui se vérifie dans les matériaux (tels que les bétons) dont la résistance s'amoindrit lorsqu'ils se déforment plastiquement.

Si, au contraire, k_n est négatif, la courbe représentative du phénomène (*fig.* 3) présentera une courbure décroissante jusqu'à s'annuler et à changer de signe, et s'éloignera de la parabole (pointillée) du côté opposé, en se dirigeant décidément vers l'axe des forces. C'est bien le cas de l' « écrouissage » ou augmentation de résistance qu'on observe dans la plupart des alliages métalliques.

A propos de ce dernier cas, je veux bien rappeler ici certains essais sur des poutres fléchies, effectués en 1938 par deux de mes collaborateurs,

MM. Giacchero et Lévi (4) dans le but de contrôler l'accord entre les résultats de ma théorie de l'équilibre élastoplastique et ceux de l'expérience.

Ces auteurs constataient que l'accord, assez satisfaisant dans un premier temps, prenait fin dès que l'écrouissage du matériau cessait d'être négligeable; et les diagrammes qu'ils relevaient présentaient des points d'inflexion tels qu'ils sont prévus par la nouvelle théorie que je viens d'exposer.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) *Acta mathematica*, 35, 1912, p. 295-356.

(2) G. COLONNETTI, *L'équilibre des corps déformables*, Dunod, Paris, 1955, p. 37-42.

(3) G. COLONNETTI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 376.

(4) *Pontificia Academia Scientiarum, Acta*, 3, 1938, p. 53.

M. Charles Dufraisse fait hommage à l'Académie des Ouvrages suivants dont il a écrit les Préfaces : 1° *Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions*, par Jean Mathieu et André Allais; 2° *Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application*, par les mêmes. Volumes I à V. Ces Ouvrages sont publiés sous la direction de M. Léon Velluz.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. Raymond Cornubert, la deuxième édition revue et augmentée de son *Dictionnaire chimique anglais-français. Mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes anglais et américains;*

par M. Hermann Staudinger, un Mémoire publié en collaboration avec Mme Magda Staudinger intitulé : *Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung.*

par M. Arvid Hedvall, une collection de tirages à part de ses travaux et de divers collaborateurs et les volumes suivants : 1° *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*; 2° *Festskrift tillägnad J. Arvid Hedvall*; 3° *La chimie des solides. Notes provisoires du cours donné en novembre* 1954 (Université libre de Bruxelles); 4° *Proceedings of the International Symposium on the reactivity of solids, Gothenburg* 1952. Part I, II; 5° *Über Reaktionsprodukte von Kobaltoxyden mit anderen Metalloxyden bei hohen Temperaturen* (Inaugural-Dissertation).

L'Ouvrage suivant est présenté par M. René Fabre : *Les Vitamines. Le dépistage de leur carence et leurs indications thérapeutiques*, par Raoul Lecoq.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Physique, en remplacement de M. *Eugène Darmois*, décédé. 75 Membres de l'Académie sont présents.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	74	75	75
	Nombre de suffrages		
M. Jean Lecomte	15	22	40
M. Pierre Auger	15	18	24
M. René Lucas	15	16	6
M. Jean Laval	10	8	3
M. Alfred Kastler	9	8	2
M. Yves Le Grand	8	3	
M. Marcel Pauthenier	1		

M. **Jean Lecomte**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Georges Kuhnholtz-Lordat** est élu Correspondant pour la Section d'économie rurale, en remplacement de M. *Henri Hitier*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. **Henri Gaussen** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par la mort de M. *Pierre Lejay*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Sol Bloom. *Dr. Carlos J. Finlay. Discurso pronunciado ante la camara de representantes de los Estados Unidos de America en Octubre* 28, 1943. Prologo por el Dr. *Julio Martinez Paez.*

2° *Acharya Jagadish Chandra Bose birth Centenary*, in Vol. XXII, 1958, of the *Transactions of the Bose Research Institute Calcutta*, founded in 1918 by Sir J. C. Bose.

3° *Alexanor. Revue des Lépidoptéristes français.* Tome I, Fascicule 1.

ALGÈBRE. — *Sur l'équation $a^{2+n} = b^{2+m}c^{2+p}$ dans un groupe libre.* Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Georges Darmois.

En appliquant la théorie des demi-groupes ([1]), ([2]) (monoïdes) libres, on vérifie que cette équation (avec $n, m, p \in \mathrm{N}$), dans un groupe libre G, entraîne $bc = cb$, ce qui étend un théorème de R. C. Lyndon ([3]).

Notations. — Tous les calculs sont effectués dans F, le monoïde libre engendré par les générateurs de G et leurs inverses; $|f|$ désigne la longueur de f; $\varphi : \mathrm{F} \to \mathrm{G}$ est l'homomorphisme canonique; $f \to \bar{f}$, l'anti-automorphisme de F tel que $\varphi\bar{f} = (\varphi f)^{-1}$; $f \to f^{\star}$, l'application de F sur $\mathrm{F}^{\star} \subset \mathrm{F}$ telle que : 1° $\varphi f = \varphi f^{\star}$; 2° $f^{\star} = e_{\mathrm{F}}$ si $f = \bar{f}$; 3° $(fg)^{\star} = (f^{\star} g^{\star})^{\star}$; $\pi(f) = \{ f''f' : f'f'' = f \}$; $\mathrm{F}^{\star\star} = \{ f : f^2 \in \mathrm{F}^{\star} \}$; F_1 désigne un sous-monoïde générique de rang unité.

On utilisera les remarques suivantes :

(1) Si $a^{2+n} = fbc'gc''bd'\bar{g}d''\bar{f} \in \mathrm{F}^{\star}$ *et* $|b| \geq |a|$, *alors* : $f = e_{\mathrm{F}}$; g *et* $\bar{g}$ *sont des facteurs de* a^2 *et de* b^2; $a, b, c'gc'', d'\bar{g}d'' \in \mathrm{F}_1$.

(2) *Si* $afb\bar{g} = gc\bar{f}a \in \mathrm{F}^{\star}$ *et* $|a| > 0$, *alors* : $b = u\bar{f}gv$; $c = v\bar{g}fu$; $a = g(v\bar{g}\, u\bar{f}g)^k v\bar{g}$. D'où, par induction : *si* $afb\bar{f}c = c\bar{f}bfa \in \mathrm{F}^{\star}$, *alors* : $f = e_{\mathrm{F}}$ *et* $a, b, c \in \mathrm{F}_1$.

(3) *Si* $a' \in \pi(a)$, $f' \in \pi(f)$, $a'f' \in \pi(a\bar{f})$, *tous ces éléments appartenant à* $\mathrm{F}^{\star\star}$, *alors* $f = f' = e_{\mathrm{F}}$ *et* $a, a' \in \mathrm{F}_1$.

(4) *Si* $a^{2+n} = g'(bf)^{1+m}b\bar{g}'g''c(\bar{f}c)^{1+p}\bar{g}''$ *avec* $a, b, c \in \mathrm{F}^{\star\star}$ *et en outre* : $f\bar{g}'g''$, $\bar{g}'g''\bar{f} \in \mathrm{F}^{\star}$ (*cette dernière condition étant nécessaire*), *alors* $g' = g'' = f = e_{\mathrm{F}}$ *et* $a, b, c \in \mathrm{F}_1$.

L'énoncé résulte de façon à peu près immédiate de (1) si $|a| \leq |(bf)^{1+m}|$ ou $\leq |(\bar{f}c)^{1+p}|$ et l'on vérifie qu'une telle inégalité existe toujours sauf quand $n = 0$, ou $= 1$ et m (ou p) $= 0$.

Dans ces derniers cas, il faut appliquer préalablement (2) pour montrer que $a \in \pi(((vu)^k vf)^{1+m} vu)$ et considérer séparément les cas $n = 1$, $m = 0$, $p \neq 0$; $n = 1$, $m = p = 0$; $n = 0$, $m \neq 0$; $n = m = 0$, $p \neq 0$; $n = m = p = 0$.

(5) *Si* $xa^{2+n}\bar{x} = b^{2+m}c^{2+p} \in \mathrm{F}^{\star}$ *avec* $a, b, c \in \mathrm{F}^{\star\star}$, *alors on a* $x = e_{\mathrm{F}}$ *et* $a, b, c \in \mathrm{F}_1$.

On déduit de l'équation trois relations $(a'a'')^{n'}a' = (c''c')^{p'}c''$; $(a''a')^{n''}a'' = (b'b'')^{m'}b'$; $(b''b')^{m''}b'' = (\bar{c}'\bar{c}'')^{p''}\bar{c}'$; $n' + n'' = 1 + n$; $m' + m'' = 1 + m$; $p' + p'' = 1 + p$. L'énoncé résulte à peu près immédiatement de (1) et (3) si n, m et p sont tous pairs ou si cinq des nombres n', n'', m', m'', p', p'' sont différents de zéro. Si, au contraire, deux de ces nombres sont nuls, on peut éliminer deux des six variables a', a'', b', ... et se ramener à une équation du type (4) avec $g' = g'' = e_{\mathrm{F}}$.

Soit maintenant l'équation $\varphi(a'b'c') = e_{\mathrm{G}}$ où l'on a écrit pour abréger $a' = a^{2+n}$, ... Cette équation peut, à un automorphisme intérieur près

de G, être transformée en : $a' = (xb'\bar{x}yc'\bar{y})^*$ avec $a', b', c' \in F^{**}$; donc : ou bien $a' = xb'\bar{x}yc'\bar{y} \in F^*$ [ce qui est une équation du type (4) avec $f = e_F$], ou bien, en supposant que $|xb'\bar{x}| \geqq |yc'\bar{y}|$, $xb'\bar{x} = a'y\bar{c}'\bar{y} \in F^*$. Dans ce dernier cas, si $|x| \geqq |a'|$, on pose $x = a'x'$ et, en simplifiant, on retrouve l'équation $y\bar{c}'\bar{y} = x'b'\bar{x}'\bar{a}' \in F^*$; si $|x| < |a'|$ et $|y|$, on pose $a' = xd$; $\bar{y} = \bar{y}'\bar{x}$, d'où $b' = a''y'\bar{c}'\bar{y}' \in F^*$ avec $a'' \in \pi(a')$; enfin, si $|y| \leqq |x| < |a'|$, on pose encore $a' = xd$ et $\bar{x} = \bar{x}'\bar{y}$, d'où $x'b'\bar{x}' = a''\bar{c}' \in F^*$ avec $a'' \in \pi(a')$, ce qui est une équation du type (5).

On observera qu'un carré peut être effectivement un produit de trois carrés [par exemple : $(yx)^2(xy)^2(xyx)^2 = (yxyxxyx)^2$] et que la remarque (1) permet aussi de vérifier que :

Si $(\varphi(b))^{-1}(\varphi(c))^{-1}\varphi(b)\varphi(c) = (\varphi(a))^{2+n}$, *alors* $\varphi a = e_G$.

(1) P. Dubreil, *Mém. Acad. Inst. Fr.*, 63, 1941, p. 1-52.

(2) F. W. Levi, *Bull. Calcutta Mat. Soc.*, 36, 1944, p. 141-146.

(3) *Michigan Mat. J.*, 6, 1959, p. 89-95.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Contribution de la théorie des graphes à l'étude de certains problèmes linéaires.* Note (*) de M. **Bernard Roy**, transmise par M. Georges Darmois.

Les résultats qui suivent concernent les problèmes portant sur une famille de variables réelles dont certains couples sont astreints à présenter une différence au moins égale à un nombre donné. Un théorème indique la condition nécessaire et suffisante pour qu'un tel système d'inégalités soit compatible.

Considérons n variables réelles, $t_1, \ldots, t_n$, soumises aux inégalités suivantes :

(1) $$t_j - t_i \geqq a_{ij} \quad \text{pour tout } i, j \in K$$

(l'ensemble K et les nombres a_{ij} étant donnés). A l'ensemble K peut être associé (et réciproquement) le graphe $G = X, U$ dont l'ensemble X est formé de n sommets $x_1, \ldots, x_n$, et dont l'ensemble U est défini par $x_i, x_j \in U$ si et seulement si $i, j \in K$. A chaque arc $u \in U$ peut être associé une « longueur » $a(u) = a_{ij}$. Nous appellerons longueur d'un chemin $u_1, \ldots, u_n$ la somme des longueurs des arcs qui le compose.

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour que le système* (1) *soit compatible, est que tous les circuits élémentaires de* G (*s'il en admet*) *aient une longueur négative ou nulle.*

Il est évident que la condition est nécessaire. Montrons qu'elle est suffisante.

Introduisons pour cela la notion de « source » d'un graphe : $S \subset X$ est une source de G si : 1° il n'existe aucun chemin joignant deux sommets de S; 2° tout sommet n'appartenant pas à S est l'extrémité d'au moins un chemin ayant son origine dans S. Il est clair que tout graphe admet une ou plusieurs sources qu'il est facile de construire à partir de sa décomposition en composantes fortement connexes.

D'une source quelconque S de G, on peut déduire, pour chaque sommet x_i une valeur finie λ_i en posant $\lambda_i = 0$ si $x_i \in S$ et λ_i, longueur maximale des chemins *élémentaires* ayant x_i pour extrémité et un sommet de S pour origine, cela si $x_i \notin S$. Montrons que si G n'admet aucun circuit élémentaire de longueur strictement positive, ce système de valeur λ est solution des inégalités (1). Supposons, en effet, qu'il existe un couple $i, j \in K$ tel que

(1') $$\lambda_j - \lambda_i < a_{ij}.$$

Il est tout d'abord évident que x_i ne peut appartenir à S en raison de la définition même des λ. *A priori* deux positions sont possibles pour x_j :

α. $x_j \in S$: La valeur λ_i n'a pu être attribuée au sommet x_i qu'à partir d'un chemin ayant x_j pour origine (propriété 1° de S), ce chemin complété

par l'arc $x_i x_j$ forme alors un circuit élémentaire de longueur $\lambda_i + a_{ij}$ strictement positive [d'après l'inégalité (1')], ce qui exclut ce cas α.

β. $x_j \notin S$: Soit x_0 l'origine du chemin maximal qui a permis de définir λ_i. Ce chemin passe obligatoirement par x_j [en raison de l'inégalité (1')], il peut donc être scindé en deux portions : la première allant de x_0 à x_j et de longueur $\lambda'_j \leq \lambda_j$; la seconde allant de x_j à x_i et de longueur $\lambda_i - \lambda'_j \geq \lambda_i - \lambda_j$, cette dernière complétée par l'arc $x_i x_j$ forme alors un circuit élémentaire de longueur supérieure ou égale à $\lambda_i - \lambda_j + a_{ij}$ qui est strictement positive [d'après l'inégalité (1')], ce qui achève la démonstration du théorème.

Supposons le système (1) compatible, et désignons par T un ensemble quelconque de valeurs solutions. Soit $F(T) = \sum_{i=1}^{i=n} c_i t_i$ une fonctionnelle linéaire, nous nous proposons de chercher et de caractériser celles des solutions de (1) qui la rendent minimale (ce problème est dual de celui de Koopmans).

Ce problème n'ayant de sens que si les c_i ont une somme nulle, séparons ceux strictement négatifs, notés d_i, correspondant à un ensemble d'indices désigné par P, de ceux strictement positifs, notés b_i, correspondant à un ensemble d'indices désigné par Q.

A toute solution T du système (1) associons un ensemble de nombres positifs ou nuls que nous appellerons écarts dans la solution considérée : $e_{ij}(T) = t_j - t_i - a_{ij}$ pour tout $i, j \in K$. Soit $A \subset N = \{1, \ldots, n\}$, nous appellerons écart de A dans T la quantité

$$e_A(T) = \operatorname*{Min}_{i \in A, j \notin A} e_{ij}(T).$$

Nous noterons G (T) le graphe partiel déduit de G par suppression des arcs auxquels T attribue un écart strictement positif. Soit enfin R (T) le réseau bâti à partir de G (T) en joignant à une entrée x_0 tous les sommets x_i pour $i \in P$ par un arc de capacité d_i et en joignant à une sortie z tous les sommets x_i pour $i \in Q$ par un arc de capacité b_i [les arcs de G (T) étant dotés d'une capacité infinie].

Rappelons [1] qu'à tout ensemble B de sommets contenant l'entrée, peut être associée une famille d'arcs constituant une coupe.

Théorème 2. — *Soit* T *une solution du système* (1) *telle que le réseau* R (T) *n'admette pas de flot saturant ses arcs extrémaux. Considérons un ensemble* B *de sommets contenant l'entrée et dont la coupe associée soit de capacité minimale, et posons*

$$i \in A \quad si\ i \neq 0 \quad \text{et} \quad x_i \in B.$$

L'ensemble T' *déduit de* T *par*

$$t'_i = t_i \qquad pour\ tout\ i \notin A,$$
$$t'_i = t_i + e_A(T) \qquad pour\ tout\ i \in A$$

est solution de (1) *et vérifie* : $F(T') < F(T)$.

Il est évident que T′ est solution de (1). Posons

$$P_A = P \cap A \qquad \text{et} \qquad Q_A = Q \cap A.$$

Il est clair que

$$F(T') - F(T) = e_A(T)\left[\sum_{i \in Q_A} b_i - \sum_{i \in P_A} d_i\right];$$

or cette quantité est strictement négative.

Faisons maintenant correspondre à chaque solution T l'application φ_T définie, pour tout $i \in P$, par $j \in \varphi_T(i)$ si $j \in Q$ et s'il existe dans G (T) un chemin allant de x_i à x_j. Signalons sans démonstration le théorème suivant, qui repose sur celui de Gale [2].

THÉORÈME 3. — *Les trois propositions suivantes sont équivalentes :*

(1) T *rend* F (T) *minimal;*

(2) R (T) *admet un flot saturant ses arcs extrémaux;*

(3) φ_T *vérifie : quel que soit* $R \subset P$, $\sum_{i \in R} d_i \leq \sum_{i \in \varphi_T(R)} b_i$.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) C. BERGE, *La théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1958.

(2) D. GALE, *Pacific Math. J.*, 7, 1957, p. 1073.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarques sur la théorie des ondes liquides de gravité de Nekrassov.* Note de MM. **Pierre Jolas** et **Julien Kravtchenko**, présentée par M. Henri Villat.

La théorie exacte de l'onde périodique, plane, de gravité, se propageant dans un liquide à profondeur moyenne constante, a été développée dans (1), (2), (3), (4), (5). Les résultats de (5) semblent les plus généraux.

Dans le cas particulier de l'onde irrotationnelle, beaucoup de formules résolutives approchées de (1), (3), (4) et (5) ne sont pas en accord avec celles de (2). Par exemple l'expression de la célérité de (2), *cf.* (3.8), p. 18, donnerait une correction de célérité de premier ordre par rapport à la cambrure, alors que la formule classique de Stokes, confirmée par (1) et (2), comporte une correction de second ordre.

L'importance de la question nous a incités à reprendre la théorie de (2); d'autant que ce Mémoire sert de point de départ à de nombreux travaux récents [*cf.* (6) et (7)].

Nous présentons ci-après une variante élémentaire des raisonnements de (2) qui semble offrir le double avantage de simplifier le processus d'approximation de (2) et d'en montrer l'équivalence complète [après la suppression de quelques fautes de calculs de (2)], avec les méthodes de (1) et de (3).

Par souci de brièveté, on se limite ici au cas de la profondeur infinie, bien que notre procédé semble surtout commode dans le cas de la profondeur finie; il paraît même possible d'étendre cette manière de faire au cas d'écoulements sur fond ondulé, étudiés dans (6) et (8).

En reprenant, en gros, les notations de (2), nous appelons : $z = x + iy$, la variable complexe du plan vertical Oxy du mouvement, supposé lié à l'onde, O étant pris à la crête de l'onde, Ox horizontal en sens inverse de propagation de l'onde, Oy vertical et ascendant, étant disposé suivant l'axe de symétrie de la houle [dont (2) postule ainsi *a priori* l'existence, contrairement à (1) qui l'établit comme une propriété]; λ et c, respectivement la longueur d'onde et la célérité; $z = z(u)$, la fonction analytique, définie dans le cercle $(\Gamma) : r = 1$ du plan auxiliaire : $u = re^{i\theta}$, qui réalise l'application conforme de (Γ) sur la portion du domaine liquide : $-\lambda/2 \leqq x \leqq \lambda/2$; $R(r, \theta)$ et $\Phi(r, \theta)$, respectivement le module et l'argument du vecteur vitesse au point : $z = z(re^{i\theta})$. On a $z(1) = 0$, $z(0) = \infty$, la correspondance $z = z(e^{i\theta})$ définissant la surface libre; $R(0, \theta) = 1$, $\Phi(0, \theta) = 0$; on pose $\Phi(1, \theta) = \Phi(\theta)$ et $R(1, \theta) = R(\theta)$.

Levi Civita a montré que la fonction $i\omega = \log R(r, \theta) + i\Phi(r, \theta)$, holomorphe dans (Γ), détermine entièrement le mouvement cherché et

qu'elle vérifie la condition frontière, non linéaire

$$\frac{d}{d\theta}\mathrm{R}^{-3}(\theta)=\frac{3g\lambda}{2\pi c^2}\sin\Phi(\theta). \tag{1}$$

Pour résoudre le problème aux limites ainsi posé, ([2]) écrit (1) sous la forme

$$\mathrm{R}^{-3}(\theta)=\frac{3g\lambda}{2\pi c^2\mu}+\frac{3g\lambda}{2\pi c^2}\int_0^{\theta}\sin\Phi(\omega)\,d\omega, \tag{2}$$

où μ est un paramètre arbitraire. On en tire

$$-\left.\frac{d\Phi(r,\theta)}{dr}\right|_{r=1}=\frac{d}{d\theta}\log\mathrm{R}(\theta)=-\frac{1}{3}\,\frac{\mu\sin\Phi(\theta)}{1+\mu\displaystyle\int_0^{\theta}\sin\Phi(\omega)\,d\omega}, \tag{3}$$

d'où, au moyen de la formule de Dini, l'équation intégrale, non linéaire en $\Phi(\theta)$, due à Nekrassov :

$$\Phi(\theta)=\frac{\mu}{3\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin\Phi(\varepsilon)}{1+\mu\displaystyle\int_0^{\varepsilon}\sin\Phi(\omega)\,d\omega}\left(\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin n\varepsilon\sin n\theta}{n}\right)d\varepsilon. \tag{4}$$

On trouvera dans ([7]) une discussion fort intéressante et très complète de l'existence des solutions de (4) au moyen des méthodes topologiques, spécialement adaptées à la forme (4), du type de Schauder-Leray. Mais de par leur nature même, de tels raisonnements ne peuvent servir au calcul effectif de l'inconnue. C'est pourquoi nous reprendrons la marche de ([2]), fondée — comme celle de ([1]) — sur la méthode des petits paramètres. Nekrassov cherche la solution formelle de (4) — $\Phi(\theta)$ étant supposée impaire en θ, en vertu de l'hypothèse de symétrie — sous la forme

$$\Phi(\theta)=\sum_{p=1}^{\infty}\mu'^p\,\Phi_p(\theta), \tag{5}$$

où $\mu'=\mu-3$ est petit. Portant (5) dans (4), on obtient les équations intégrales linéaires en Φ_p, en identifiant les puissances égales des deux membres de (4), développés en μ'. Toutefois, les calculs sont longs et la démonstration de la convergence de ([2]) pénible.

Voici maintenant notre variante. On peut écrire, eu égard à la parité de $\Phi(\theta)$:

$$\Phi_p(\theta)=\sum_n \alpha_{np}\sin n\theta;\qquad \log\mathrm{R}(\theta)=\sum_n\sum_p(\alpha_{np}\cos n\theta)\,\mu'^p, \tag{6}$$

les α_{np} étant des constantes qu'on détermine en portant (5) et (6) dans (3) — et non pas dans (4) — par simple identification des coefficients des μ'^p et des $\sin n\theta$. Les calculs de ([2]) se simplifient beaucoup. En se limitant

au 3e ordre, on trouve

$$(7)\qquad \Phi(\theta, \mu') = \left[\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13122}\mu'^3\right]\sin\theta + \left[\frac{1}{54}\mu'^2 - \frac{8}{729}\mu'^3\right]\sin 2\theta + \frac{17}{4374}\mu'^3\sin 3\theta + \ldots,$$

formule qui ne diffère de (5.12) de ([2]) que par certains coefficients dont nous donnons les valeurs exactes. Enfin, la convergence de (5) peut être établie par une variante de la méthode des majorantes stokiennes de Levi Civita, plus simple que la méthode de ([3]). Il reste maintenant à déduire de (7) tous les éléments du mouvement (célérité, surface libre, etc.) et à comparer le processus ci-dessus avec celui de ([1]).

([1]) T. Levi Civita, *Math. Ann.*, 93, 1925, p. 264-280.

([2]) A. I. Nekrassov, *Théorie exacte des ondes permanentes à la surface d'un liquide pesant.* Éditions de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Moscou, 1957, p. 1-95 (en russe).

([3]) T. Struik, *Math. Ann.*, 94, 1926, p. 595-612.

([4]) Mme M. L. Dubreil-Jacotin, *J. Math. pures et appl.*, 13, 1934, p. 267-291.

([5]) R. Gouyon, *Thèse de Doctorat*, Toulouse, 5 juillet 1958, à paraître dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse.* On trouvera le résumé de ce travail dans les *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 33, 180 et 266.

([6]) N. N. Moisseev, *Priklad. Mathematika i Mechanika*, 21, 1957, p. 15-20.

([7]) M. A. Krasnoselski, *Doklady Acad. Sc. U. R. S. S.*, 109, 1956, p. 956-959.

([8]) R. Gerber, *J. Math. pures et appl.*, 34, 1955, p. 185-299.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Approximations dans les écoulements hypersoniques tridimensionnels de fluide parfait.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. *Écoulement sur une surface arbitraire.* — Les notations sont celles [1], [2] complétées comme suit; (γ) est la projection de la ligne de courant (Γ) sur la surface (S) de l'obstacle, p et m sont les projections de P et M. L'ensemble des couples de points (p, m) définit une représentation géométrique de la couche de choc entièrement sur la surface (S); à cette représentation on associe un système de coordonnées curvilignes (x, y, z) en posant $x = \widehat{pm}$, $y = \eta$, $z = \zeta$. Soit $Z(p, m)$ la fonction définie par la formule (13) de [2], telle que $\lambda Z(p, m)$ représente la distance Mm d'un point M de la couche de choc à sa projection m sur la surface (S). Soient A et C définis comme étant les composantes du vecteur $\partial \mathbf{m}/\partial y$ sur les vecteurs $\partial \mathbf{m}/\partial x$ et $\mathbf{N} \wedge \partial \mathbf{m}/\partial x$ respectivement. Soient $1/R_{n_x}$ (resp. $1/R_{n_y}$) et $1/T_{g_x}$ (resp. $1/T_{g_y}$) la courbure normale et la torsion géodésique de la ligne le long de laquelle x (resp. y) varie seul. Dans ces conditions on peut montrer que la courbure géodésique de la ligne (γ) est donnée par la formule

$$(1)\quad \frac{1}{R_{g_x}} = -\lambda \left\{ \frac{A}{C} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{R_{n_v}} \right) + \frac{1}{C} \frac{\partial}{\partial x} \left[CZ \left(\frac{1}{T_{g_x}} - \frac{1}{T_{g_y}} \right) - \frac{\bar{p}_\Sigma}{\bar{\rho}_\Sigma \bar{V}_\Sigma^2 C} \left(A \frac{\partial \operatorname{Log} \bar{p}}{\partial x} - \frac{\partial \operatorname{Log} \bar{p}}{\partial y} \right) \right] \right\} + O(\lambda^2).$$

Cette formule permet la détermination de la courbure géodésique des lignes (γ) à $O(\lambda^2)$ près. Comme conséquence, la ligne d'émission (e_m) lieu des points p tels que les lignes (γ) issues de ces points passent par m, peut également être déterminée à $O(\lambda^2)$ près. Soit ds un élément linéaire tracé sur (S), lorsque m décrit cet élément et que Z varie entre Z et $Z + dZ$, le point p décrit un élément d'aire $d\Omega$. Dans ces conditions, on peut montrer que, si $\mathbf{t}$ désigne le vecteur unitaire tangent en m à (γ), si $\Delta(m) = Z(m, m)$, et si $1/R_{n_s}$ est la courbure normale en m associée à l'élément ds, alors la pression dans la couche de choc est donnée à $O(\lambda^2)$ près par la formule

$$\begin{aligned} \frac{p(p, m)}{\rho_\infty U_\infty^2} = {} & \sin^2\sigma(m) + \lambda[N - N\alpha^{-1} - \sin^2\sigma(m) + 2 \sin\sigma(m) \cos\sigma(m) \mathbf{t}.\nabla\Delta(m)] \\ & - \int_p^m \left\{ \frac{1}{R_{n_x}(p', m)} + \lambda \left[Z(p', m) \left(\frac{1}{T_{g_x}^2(p', m)} - \frac{1}{R_{n_x}^2(p', m)} - \frac{1}{R_{n_x}(p', m) R_{n_s}(m)} \right) \right] - \frac{\partial^2 Z(p', m)}{\partial x^2} \right\} \\ & \times \frac{\sin\beta_\Sigma(p') \bar{V}(p', m)}{\cos\theta(p', m)} \left(\frac{d\Omega}{ds} \right)_{p', m} + O(\lambda^2). \end{aligned}$$

L'intégrale curviligne est étendue à l'arc $\widehat{pm}$ de la ligne d'émission (e_m).

L'angle θ est l'angle formé par la tangente à (γ) en m et la normale à l'élément linéaire ds. Il est clair que $d\Omega/ds \cos\theta$ est une forme différentielle indépendante de l'orientation de l'élément linéaire ds, une explicitation en est donnée par l'expression $\mathrm{JKG}^{-1/2}(\cos\theta)^{-1}\,dw'$ de la formule (12) de ([2]). Lorsqu'on fait $\lambda = 0$ la formule précédente peut se mettre sous une forme condensée indiquée par W. D. Hayes ([3]).

2. *Écoulement sur un cône de révolution en incidence.* — Soit θ le demi-angle au sommet du cône, Φ l'angle méridien compté à partir du plan méridien d'intrados contenant la direction de l'écoulement incident, la pression à la surface du cône est donnée par la formule

$$
\begin{aligned}
(3)\quad \frac{p}{\rho_\infty \mathrm{U}_\infty^2} = {} & \sin^2\theta\left(1+\frac{1}{4}\,\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\right)+\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2}\left(1+\frac{1}{4}\,\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\right)\\
&+\alpha\left\{-2\sin\theta\cos\theta+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\operatorname{tg}\theta\left(-\frac{4}{15}+\frac{1}{2}\sin^2\theta\right)\right.\\
&\qquad\left.+\frac{11}{15}\,\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\,\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin\theta\cos\theta}\right\}\cos\Phi\\
&+\alpha^2\left\{\cos(2\theta)+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\left[-\frac{7}{60\cos^2\theta}-\frac{29}{60}+\frac{1}{2}\cos^2\theta\right]\right.\\
&\qquad+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\,\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin^2\theta\cos^2\theta}\left[\frac{7}{60}-\frac{7}{30}\sin^2\theta\right]\\
&\qquad+\left(-\cos^2\theta-\frac{1}{4}+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\left[-\frac{53}{120\cos^2\theta}+\frac{613}{3360}-\frac{1}{4}\cos^2\theta\right]\right.\\
&\qquad\qquad+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\,\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin^2\theta\cos^2\theta}\\
&\qquad\qquad\left.\left.\times\left[\frac{2041}{6720}-\frac{235}{224}\sin^2\theta\right]\right)\sin^2\Phi\right\}\\
&+\mathrm{O}(\alpha^3).
\end{aligned}
$$

Soient Φ_m et Φ_p les angles méridiens des points m et p, soit $\lambda\varepsilon(p, m)$ l'angle $(\mathrm{O}m, \mathrm{OM})$, c'est-à-dire la distance angulaire du point $\mathrm{M}(m, p)$ de la couche de choc à sa projection m; on trouve alors pour la ligne de courant (Γ) la représentation paramétrique suivante :

$$
\begin{aligned}
(4)\quad \Phi_m = \Phi_p - \alpha\,\frac{\sin\Phi_p}{\sin\theta}\Bigg\{ & 1-\frac{r_p}{r_m}+\left[\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\,\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin^2\theta}\right]\\
&\times\left[2\operatorname{Log}\frac{r_m}{r_p}+\left(\frac{5}{6}\operatorname{tg}^2\theta-\frac{1}{3}\right)\left(1-\frac{r_p}{r_m}\right)\right.\\
&\qquad\left.-\frac{2}{3}\left(1-\frac{r_p^3}{r_m^3}\right)+\frac{1}{6}\left(1-\frac{r_p^4}{r_m^4}\right)\right]\\
&-\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\,\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin^2\theta}\left(1-\frac{r_p}{r_m}\right)\Bigg\}\,\mathrm{O}(\alpha^2),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(5)\quad \varepsilon(p, m) = {} & \frac{1}{2}\left(\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\,\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin^2\theta}\right)\frac{r_p^2}{r_m^2}\operatorname{tg}\theta\\
&+\alpha\left\{-\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{1}{3\cos^2\theta}\,\frac{r_p^2}{r_m^2}+\frac{\bar\gamma-1}{\bar\gamma+1}\,\frac{\gamma_\infty+1}{\gamma_\infty-1}\right.\\
&\qquad\left.\times\frac{1}{\mathrm{M}_\infty^2\sin^2\theta}\left(\frac{r_p^2}{r_m^2}-\frac{r_p^3}{r_m^3}\,\frac{1}{3\cos^2\theta}\right)\right\}\cos\Phi_p+\mathrm{O}(\alpha^2).
\end{aligned}
$$

La présence du terme logarithmique est liée à la couche d'entropie de A. Ferri, couche dont l'épaisseur est

$$O\left[\frac{\bar{\gamma}-1}{\bar{\gamma}+1}\exp\left(-\frac{\bar{\gamma}+1}{\bar{\gamma}-1}\frac{1}{\alpha}\right)\right] \tag{6}$$

lorsque α tend vers zéro.

3. *Calcul des efforts globaux sur un obstacle de révolution en incidence.* — Soit (S) un obstacle de révolution dont r_c est le rayon de la section de culot, soit r le rayon d'une section quelconque ($r \leqq r_c$), et prenons $\eta = r/r_c$ comme paramètre. Soit $\theta = \Theta(\eta)$ l'angle d'inclinaison de la tangente à la méridienne sur l'axe de (S), le coefficient de force normale sur (S) est donné pour les faibles incidences par la formule

$$C_N = \frac{4\alpha}{3}\left\{1 + \int_0^1 \frac{\sin\Theta(1)}{\sin\Theta(\eta)}\left[1 - 3\sin^2\Theta(\eta)\right]d\eta\right\} + O(\alpha^3). \tag{7}$$

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) J.-P. Guiraud, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 736.

(2) *Ibid.*, p. 775.

(3) W. D. Hayes, Communication au Ier Congrès des Sciences aéronautiques, Madrid, septembre 1958.

(4) A. Ferri, *N. A. C. A.*, TN 2236.

HYDRAULIQUE. — *Détermination de la distribution des vitesses dans les fluides visqueux en mouvement uniforme.* Note (*) de M. **Cristea Mateescu**, transmise par M. Léopold Escande.

Exposé de trois nouvelles méthodes permettant de résoudre l'équation de Poisson.

L'écoulement laminaire uniforme d'un fluide visqueux dans une conduite rectiligne satisfait à l'équation

$$\nabla^2 u = -\frac{gJ}{\nu}. \tag{1}$$

Nous proposons trois nouvelles méthodes de résolution de l'équation (1).

Méthode des tubes de courant. — La section droite de la conduite est divisée en mailles curvilignes, chaque maille étant considérée comme la section droite d'un tube de courant élémentaire (*fig.* 1).

Pour chacun de ces tubes de courant, de contour C et de section droite A, on peut écrire

$$\int_C \tau \, dC = \gamma JA, \tag{2}$$

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial n}. \tag{3}$$

Pour une maille rectangulaire curviligne MM'N'N les équations (2) et (3) permettent d'écrire

$$\frac{u_0 - u_1}{\widehat{OO_1}} \widehat{MM'} + \frac{u_0 - u_4}{\widehat{OO_4}} \widehat{M'N'} + \frac{u_0 - u_3}{\widehat{OO_3}} \widehat{N'N} + \frac{u_0 - u_2}{\widehat{OO_2}} \widehat{NM} = \frac{gJ}{\nu} A, \tag{4}$$

u_0, u_1, ... étant le valeurs de u aux centres O, O_1, ... de la maille MM'N'N et des mailles adjacentes.

Pour un réseau de mailles curvilignes carrées, celles-ci sont circonscrites à des cercles de rayon r_0, r_1, ... (*fig.* 1). Avec les approximations

$$\frac{\widehat{MM'}}{\widehat{OO_1}} \approx \frac{\widehat{M'N'}}{\widehat{OO_4}} \approx \frac{\widehat{N'N}}{\widehat{OO_3}} \approx \frac{\widehat{NM}}{\widehat{OO_2}} \approx 1 \tag{5}$$

et

$$A \approx (2r_0)^2, \tag{6}$$

(4) se réduit à

$$4u_0 - (u_1 + u_2 + u_3 + u_4) = K = \frac{gJ}{\nu}(2r_0)^2, \tag{7}$$

équation identique à celle obtenue à partir de mailles rectilignes carrées.

Les approximations (5) et (6) conduisent à des erreurs inférieures à 2 % sur (5)pour $\theta < 16^\circ$ et à 1 % sur (6) pour $\theta < 20^\circ$ (*fig.* 2).

L'introduction des mailles curvilignes permet d'adapter le réseau aux formes les plus diverses de sections d'écoulement.

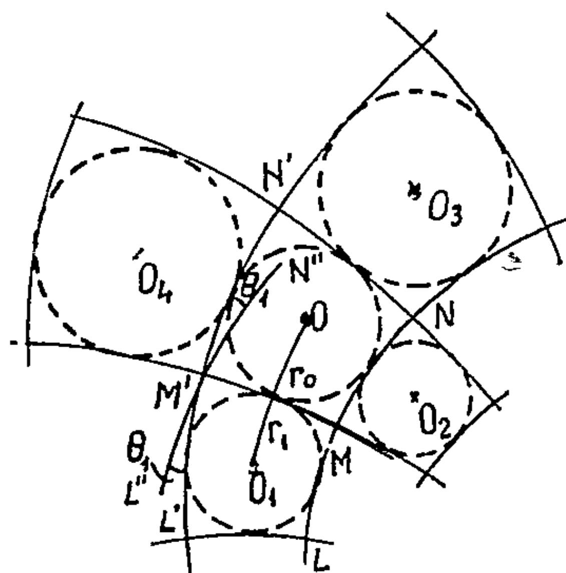


fig. 1

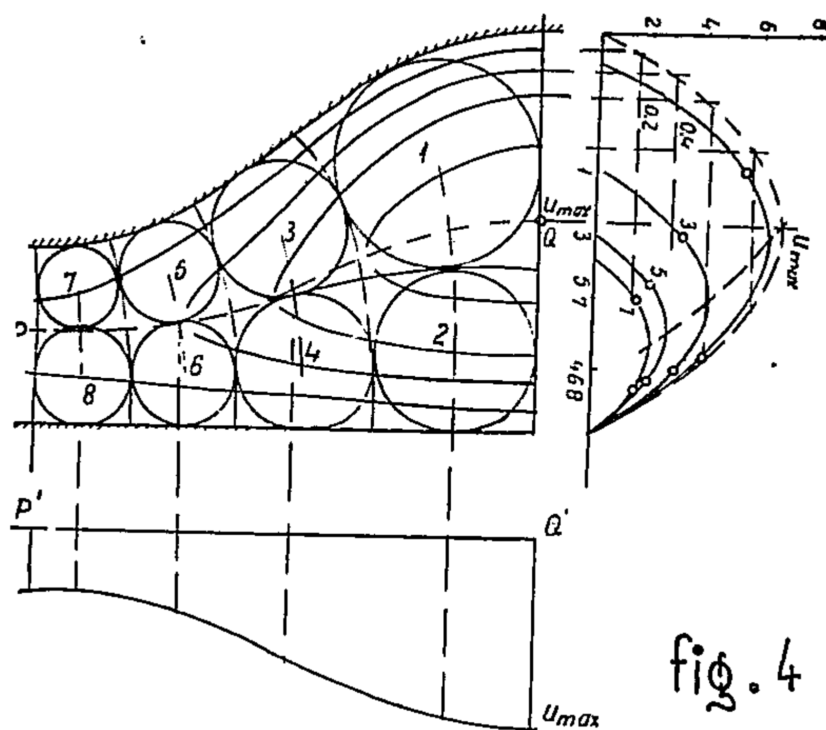


fig. 4

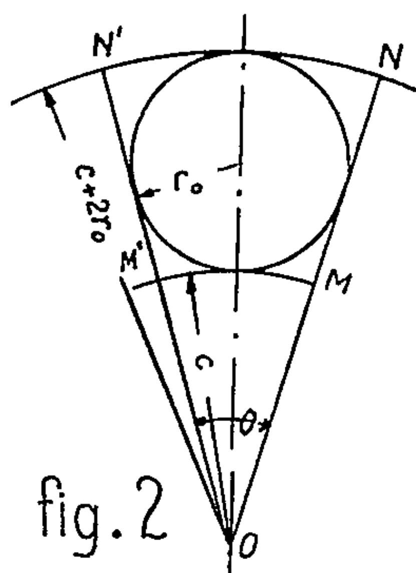
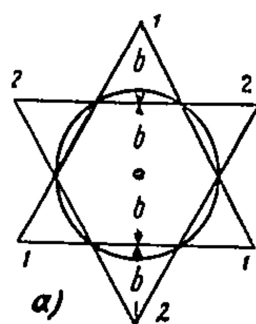
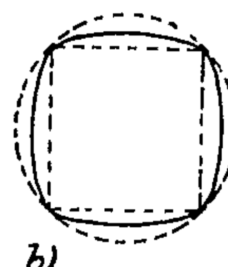


fig. 2





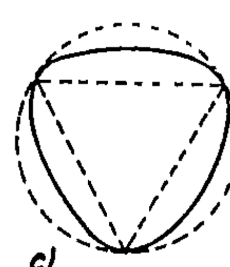


fig. 5

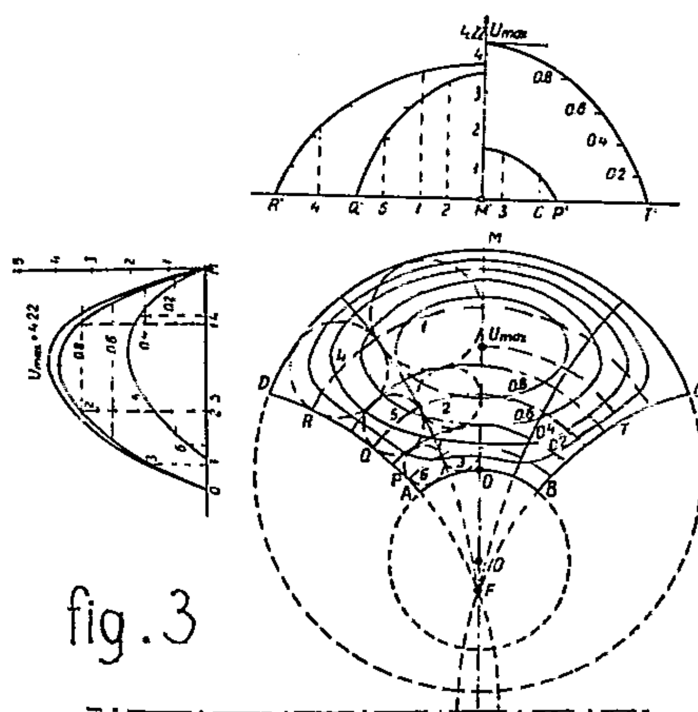


fig. 3

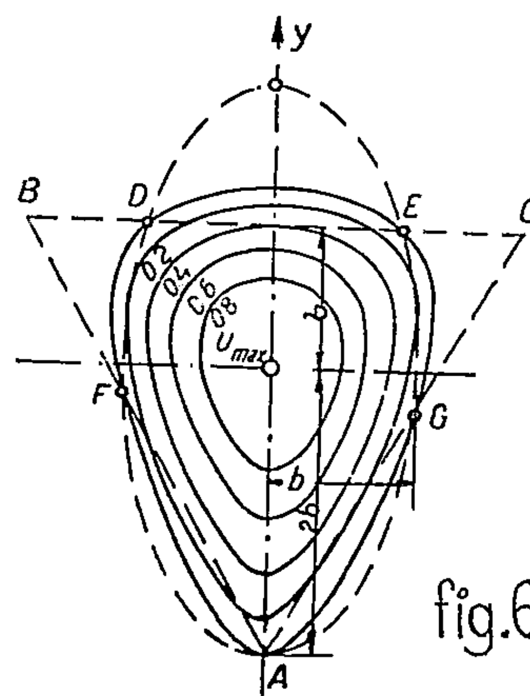


fig. 6

L'application a été effectuée pour les diverses formes suivantes :

— quadrilatère curviligne limité par des segments de cercles d'Appolonius (*fig.* 3);

— espace compris entre une droite et une sinusoïde (*fig.* 4); le réseau de mailles carrées est déterminé par essais graphiques préalables.

La méthode des carrés curvilignes conduit à des conditions au contour

plus simples que celles utilisées avec les réseaux à mailles rectilignes; elle permet en outre de s'adapter aux formes réelles de la section. Par contre, la construction préliminaire du réseau curviligne exige un travail important.

Méthode par superposition de mouvements. — Soient deux écoulements laminaires uniformes rectilignes de sections droites différentes, dans lesquelles on connaît la distribution des vitesses $u_1 = F_1(y, z)$, $u_2 = F_2(y, z)$. Pour chaque mouvement nous avons

$$\nabla^2 u_1 = -\frac{gJ_1}{\nu_1} = K_1, \qquad \nabla^2 u_2 = -\frac{gJ_2}{\nu_2} = K_2.$$

Le mouvement défini par

$$(8) \qquad u = F(y, z) = mu_1 + nu_2$$

sera tel que

$$(9) \qquad \nabla^2 u = mK_1 + nK_2 = K,$$

m et n sont ces constantes.

Si $m + n = 1$ et $K_1 = K_2 = K$ on obtient $\nabla^2 u = K_1 = K_2 = K$.

Cette superposition mathématique est possible si l'on peut calculer u à l'extérieur de chacun des contours partiels (prolongement analytique) et si dans le domaine de superposition les fonctions de répartition des vitesses sont uniformes et ne comportent aucun point singulier.

Cette méthode permet de ramener un écoulement de forme complexe à une superposition d'écoulements simples connus comme le montrent les quelques exemples suivants :

— deux triangles équilatéraux concentriques se superposent pour former un cercle (*fig.* 5 *a*);

— un cercle et un carré ou un triangle inscrit conduisent respectivement à un carré ou un triangle à côtés courbes (*fig.* 5 *b* et *c*);

— une ellipse et un triangle équilatéral donnent un profil ovoïde (*fig.* 6).

Méthode utilisant les propriétés des courbes isotaches. — Pour une maille constituée par deux segments d'isotaches $\widehat{MM'}$, $\widehat{NN'}$ et les segments d'orthogonales $\widehat{M'N}$, $\widehat{N'M}$ à celles-ci (*fig.* 1) l'équation (4) devient

$$(10) \qquad \frac{\widehat{MM'}}{\widehat{OO_1}} - \frac{\widehat{NN'}}{\widehat{OO_3}} = \frac{gJA}{\nu \Delta u},$$

Δu étant la différence constante choisie pour le tracé des isotaches.

L'équation (10) permet de construire par points les isotaches en partant du contour.

(*) Séance du 20 avril 1959.

PHOTOÉLASTICIMÉTRIE. — *Sur l'emploi des photomultiplicateurs en photoélasticimétrie.* Note de M. **Jean Sapaly**, présentée par M. Joseph Pérès.

Pour étudier par photoélasticimétrie l'évolution dans le temps des déformations d'un organe, on utilise couramment des tubes photoélectriques délivrant un courant fonction de l'intensité de la lumière transmise par le vernis.

Les photomultiplicateurs sont particulièrement adaptés à cette application en raison de leur réponse pratiquement linéaire dans une très large zone d'emploi. Il convient toutefois de prendre un certain nombre de précautions qu'il n'est peut-être pas inutile de préciser.

La source de lumière. — Il est de la plus haute importance de disposer d'une source lumineuse dont l'intensité reste constante au cours des mesures.

Après différents essais, nous avons finalement adopté une lampe à incandescence 6 V-15 W alimentée sur secteur par l'intermédiaire d'un régulateur à fer saturé pour l'étude des évolutions lentes; pour les évolutions rapides, il faut installer un système redresseur-filtre à la sortie du régulateur de tension.

Montage du photomultiplicateur. — Les potentiels auxquels doivent être portés les divers étages du photomultiplicateur sont obtenus à partir d'un pont diviseur alimenté par une source haute tension.

Pour avoir un gain stable à 1 % dans le temps, il convient d'avoir une source haute tension stable à 1 ‰, un courant de pont de l'ordre de 100 fois le courant plaque maximum du photomultiplicateur.

Nous avons adopté une haute tension stabilisée à 2 pour 10 000 pouvant fournir 3 mA sous 2 500 V, le pont diviseur étant constitué par un ensemble de potentiomètres bobinés largement calculés quant à la puissance à dissiper [1].

Mesure du courant plaque du photomultiplicateur. — Dans le cas où le flux lumineux Φ à évaluer est lentement variable ($d\Phi/dt \simeq 5\ \text{s}^{-1}$), l'appareil de mesure le plus sûr est un galvanomètre de temps de réponse approprié.

Pour les flux rapidement variables, on utilise un oscillographe cathodique convenablement monté.

Fonctionnement du photomultiplicateur. Phénomène de fatigue. — 1° Les conditions de stabilité étant remplies quant à l'éclairement et à l'alimentation du photomultiplicateur, nous avons observé dans le temps la réponse

du tube photoélectrique à éclairement constant pour différentes valeurs de l'éclairement correspondant à des courants plaque variant entre 0,75 et 15 μA.

Pour les faibles éclairements, les courants de l'ordre du microampère restent constants pendant un temps de l'ordre de quelques minutes et baissent ensuite quasi linéairement avec le temps $[(di/i)/dt \simeq 0{,}003\ \text{mn}^{-1}]$.

Pour les éclairements les plus intenses, les courants de l'ordre de 10 μA baissent de 30 % pendant la première demi-heure, puis plus lentement : $[(di/i)/dt \simeq 0{,}003\ \text{mn}^{-1}]$.

On est donc en présence d'un phénomène de fatigue dont l'importance exclut toute possibilité d'effectuer des mesures précises dont la durée dépasserait quelques minutes. Nous avons observé ce phénomène sur les deux types de photomultiplicateurs que nous avons eus à notre disposition, l'un à photocathode transparente et à dix étages de multiplication en ligne, l'autre à photocathode opaque à neuf étages de multiplication en cage d'écureuil.

F. Lenouvel et J. Daguillon ont signalé l'existence d'un seuil au-dessous duquel le phénomène de fatigue disparaît ([2]); mais l'utilisation d'un photomultiplicateur au-dessous de ce seuil entraînerait l'emploi de niveaux lumineux extrêmement faibles et la mesure précise de courants plaque de l'ordre de 10^{-8} A, conditions réalisables uniquement dans des montages de laboratoire.

2° En vue d'applications industrielles, nous avons fait une série de mesures relatives aux mêmes niveaux lumineux, mais en démasquant le photomultiplicateur toutes les 30 s pendant les quelques secondes nécessaires à une lecture d'un microampèremètre. Nous avons alors constaté, qu'au bout d'une demi-heure de mise sous tension, la réponse de l'appareil reste stable à mieux que 1 % tant qu'on opère à des niveaux lumineux tels que le courant plaque reste inférieur à 4 μA.

3° Mais à ces faibles niveaux lumineux, les mesures sont gênées par un bruit de fond imputable à l'émission thermionique de la photocathode et des dynodes, émission qui est amplifiée en même temps que le courant dû au signal lumineux. La réduction de ce bruit exigera un refroidissement de l'ordre de 80° C du multiplicateur, donc une complication sérieuse du montage.

Méthodes de mesures. — De ces observations, il nous paraît résulter tout d'abord que le photomultiplicateur doit être mis sous tension une demi-heure avant le début des mesures, ce qui permet d'obtenir la stabilisation des charges sur les parois de la cellule.

Pour l'étude des phénomènes très lentement variables, il convient d'opérer à niveau lumineux faible (le courant débité par le photomultiplicateur de l'ordre de 1 μA) les mesures se font par éclairement bref de la photocathode.

Pour l'étude des phénomènes très rapides et de très courte durée, par exemple chocs ou explosions, on opère à niveau lumineux fort, compatible avec le courant maximum que peut débiter le photomultiplicateur.

Dans ces deux cas, on peut espérer une précision meilleure que 1 %.

Pour l'étude des phénomènes rapides et d'une durée de quelques minutes, il semble nécessaire d'opérer à niveau lumineux faible pour réduire le phénomène de fatigue et de refroidir la cellule afin d'éliminer le bruit de fond. Dans ce cas, on peut obtenir une précision de l'ordre de 3 %.

(1) Pratiquement nous limitons le débit de la source haute tension à 2 mA et, par suite, le courant plaque du photomultiplicateur à 20 μA.

(2) F. Lenouvel et J. Daguillon, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 287.

RADIOASTRONOMIE. — *Réseau à 16 antennes fonctionnant sur 9300 MHz.* Note (*) de Mme **Monique Pick-Gutmann** et M. **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. Danjon.

Un réseau à 16 antennes de 23 m de long a été construit à la Station de Nançay. Il fonctionne sur la longueur d'onde 3,2 cm. On donne une description de ce réseau et de certains résultats obtenus à partir des observations journalières effectuées depuis un an avec cet appareil fonctionnant sous une forme réduite.

Un réseau d'antennes destiné à l'étude des sources d'émission solaire sur ondes centimétriques a été construit à la Station de Recherches de Nançay. Cet appareil fonctionne sur la longueur d'onde 3,2 cm (9 300 MHz); il comprend 16 miroirs paraboliques de 1,10 m de diamètre, montés à intervalles égaux sur une poutre de 23 m de longueur à monture méridienne.

L'énergie collectée par les antennes est transmise par un système convenable de guides d'onde à un récepteur unique dont le mélangeur et le préamplificateur moyenne fréquence sont montés sur la poutre. Le signal de sortie du préamplificateur est transmis par un câble coaxial au post-amplificateur installé avec les alimentations et l'enregistreur dans la cabine d'observation. La bande passante de l'ensemble est de 10 MHz et le facteur de bruit de 8 dB environ.

Cet interféromètre présente un diagramme de réception qui comprend une demi-douzaine de franges distantes de 1°, dont l'ouverture à demi-puissance dans la direction Est-Ouest est de 4'; il permet d'observer le Soleil pendant une demi-heure environ au voisinage du méridien.

Le réglage de cet appareil nécessite la réalisation de longueurs électriques égales au dixième de longueur d'onde près depuis le plan d'ouverture de chaque miroir jusqu'au récepteur. Le réglage a été effectué en enregistrant successivement avec deux antennes consécutives le rayonnement du Soleil au voisinage du méridien. Les déphasages des sinusoïdes ainsi obtenues donnent les corrections des longueurs électriques à réaliser.

Des observations régulières ont été faites depuis un an avec cet appareil, qui comprenait seulement, en 1958, huit antennes avec un pouvoir séparateur de 8'. Ces mesures ont permis de localiser quotidiennement dans la direction Est-Ouest les sources d'émissions centimétriques solaires.

Le Soleil donne en passant devant l'un des lobes du réseau des enregistrements tels que celui de la figure 1. On peut distinguer généralement le rayonnement de sources d'émissions localisées, les « condensations centimétriques », qui se superpose au rayonnement chromosphérique du « Soleil calme » dont le diamètre Est-Ouest a été trouvé voisin de 32'.

A partir de ces enregistrements, nous avons construit des cartes permettant de suivre l'évolution du rayonnement radioélectrique du Soleil sur 9 300 MHz, en portant jour après jour sur un même graphique la

distribution des intensités et la position des centres radioélectriques repérés par rapport au plan Nord-Sud, passant par le centre du disque ([1]).

La figure 2 montre l'un de ces diagrammes qui seront publiés dans les

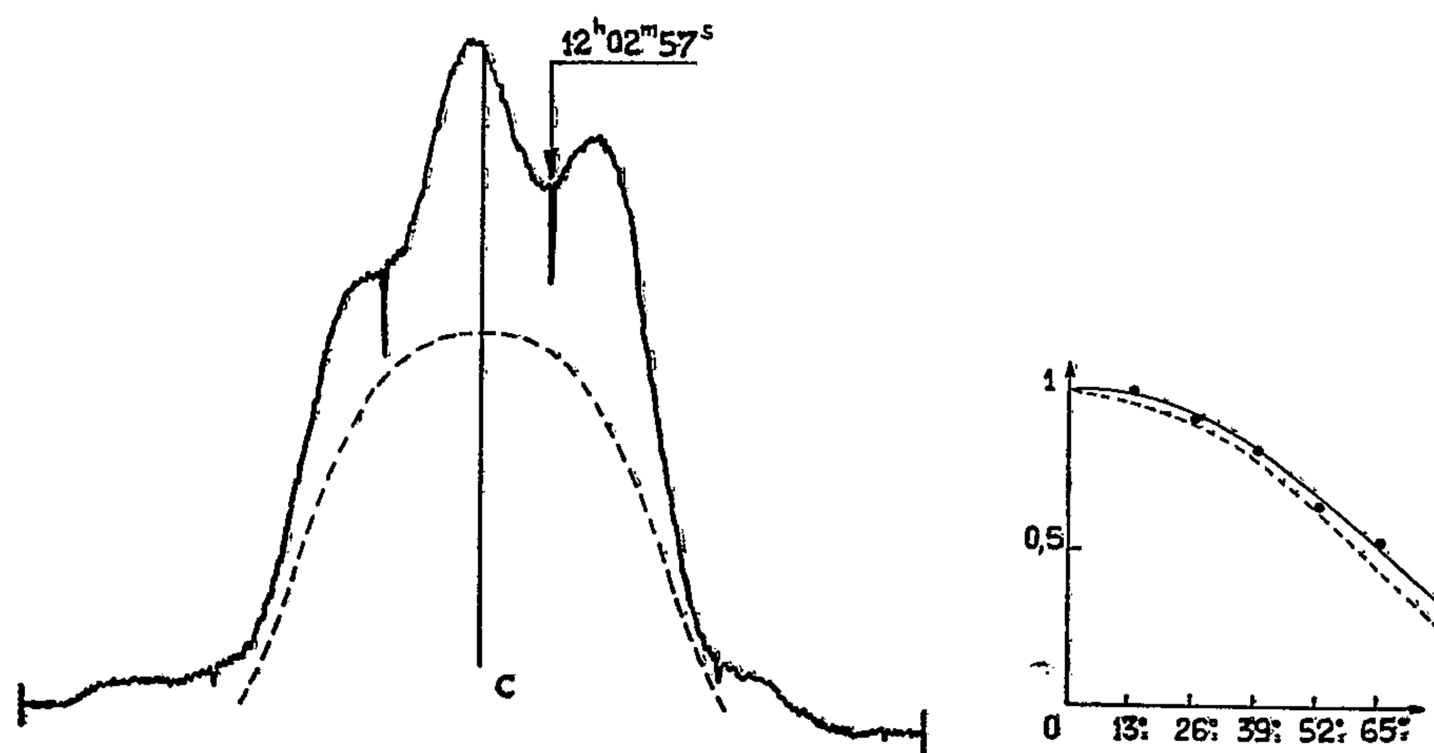


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 1. — Passage du Soleil au méridien le 7 mars 1958.
------- Contribution du rayonnement du Soleil calme.

Fig. 3.
——— Courbe expérimentale.
-------- Courbe en cosinus.

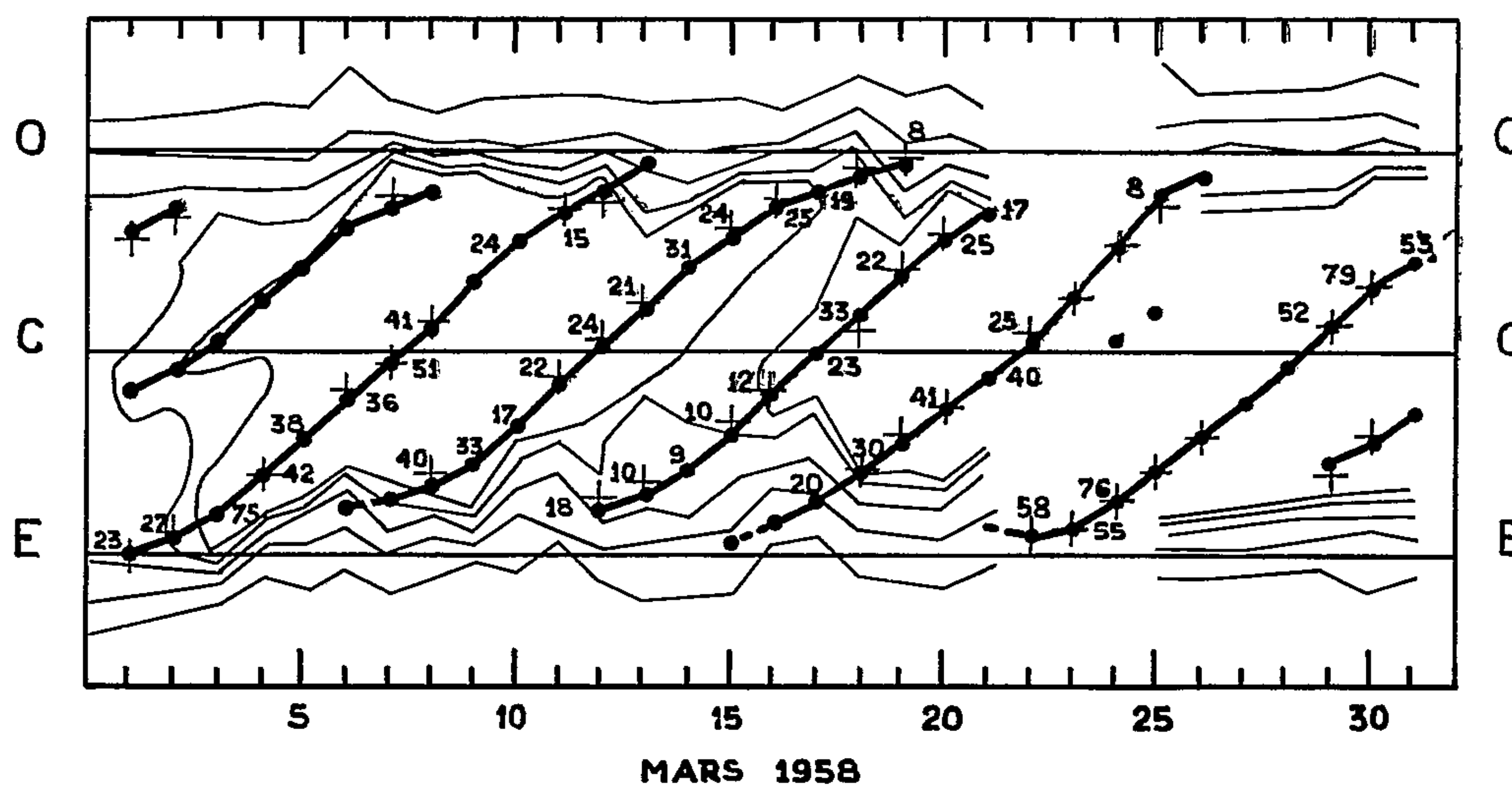


Fig. 2.
● Centres radio.
+ Centres optiques associés.

Annales de l'Année Géophysique. Les nombres indiqués expriment en unités arbitraires le flux rayonné par les condensations. Sur cette même figure, sont portées les positions des centres optiques associés.

La bonne concordance obtenue entre les positions journalières des taches

photosphériques et des condensations centimétriques montre que l'altitude de celles-ci est certainement faible; la précision des mesures permet seulement de dire qu'elle est généralement inférieure à 30 000 km.

Certains centres radioélectriques apparaissent néanmoins sur le limbe solaire un jour avant les plages optiques associées, ce qui correspond pour ces centres à une altitude minima de l'ordre de 20 000 km.

La durée de vie des condensations centimétriques est au moins égale à une rotation solaire. Les condensations les plus intenses sont toujours associées à des centres optiques dont l'âge est inférieur à une rotation. Lorsqu'il est possible de suivre un centre pendant plusieurs rotations, on constate que son intensité décroît d'un passage au suivant.

Nous avons mesuré les variations de flux d'un certain nombre de condensations au cours de leur passage sur le disque; la courbe moyenne obtenue pour une dizaine d'entre elles est indiquée sur la figure 3; le flux varie comme le cosinus de la longitude héliographique. Cette loi de variation est caractéristique de l'émissivité d'une source plane. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par Christiansen sur 21 cm (2) et par Vauquois (3).

Les condensations centimétriques les plus intenses sont associées aux centres optiques les plus importants; en particulier, ils accompagnent toujours les centres d'activité mentionnés dans une Note précédente (4), qui sont à l'origine des sursauts de type IV plusieurs fois au cours de leur passage et associés étroitement aux centres d'activité d'orages radioélectriques sur 169 MHz.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) Y. Avignon, E. J. Blum, A. Boischot, R. Charvin, M. Ginat et P. Simon, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1460.

(2) W. N. Christiansen, *Austr. J.*, 10, n° 4, p. 509.

(3) B. Vauquois, *Thèse*, Paris, 1958.

(4) Y. Avignon et M. Pick, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 368.

ASTROPHYSIQUE. — *Contribution des raies de Balmer à la magnitude* U *du système photoélectrique en trois couleurs U. B. V.* (*ultraviolet, bleu, jaune*). Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

L'étude de la corrélation entre l'indice de couleur U-B et la discontinuité de Balmer nous a conduit à évaluer la contribution des raies de Balmer à la magnitude U du système photoélectrique en trois couleurs de Johnson et Morgan.

L'étude de la corrélation entre l'indice de couleur U-B et la discontinuité de Balmer nous a conduit à rechercher l'influence des raies de Balmer sur la magnitude U du système photoélectrique en trois couleurs (U. B. V.) et leur influence sur l'indice U-B.

Nous avons déjà étudié ([1]) la contribution des raies de Balmer à la magnitude B. Il nous restait à calculer leur influence sur la magnitude U : on pouvait en particulier se demander s'il existait une sorte de compensation de ces effets sur chacune des deux magnitudes, et quel était l'effet résiduel sur l'indice U-B. C'est l'objet du présent travail de répondre à cette question.

On sait que les magnitudes du système photoélectrique U. B. V. sont mesurées au moyen de filtres ayant de très larges bandes passantes, situées dans une région du spectre qui contient de nombreuses raies. Le domaine de sensibilité du photomètre pour le filtre U s'étend sensiblement de 3 000 à 4 000 Å. La discontinuité de Balmer, à 3 700 Å, se trouve donc dans une région de forte transparence du filtre. Toutes les raies de Balmer à partir de H_ε se trouvent également dans la zone de sensibilité du filtre ultraviolet, de même que la raie K.

La contribution ΔU des raies de Balmer à la magnitude U est la différence entre la magnitude qu'on calculerait en assimilant le spectre de l'étoile à son fond continu et la magnitude calculée en tenant compte de la présence des raies. La contribution des raies est évidemment positive puisqu'elles retirent de l'énergie au spectre continu.

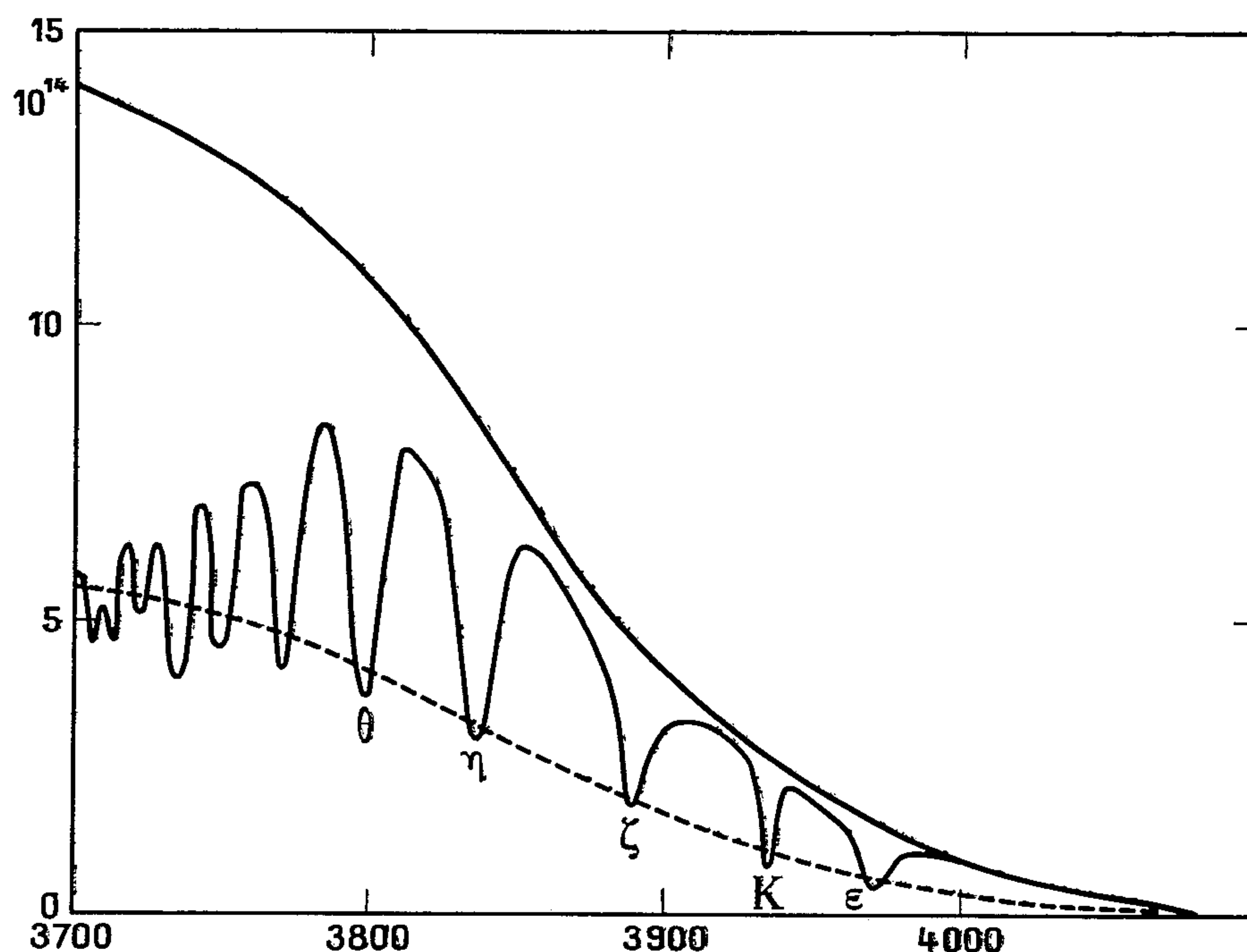
Pour la calculer, nous avons employé la méthode déjà décrite ([1]). Nous ne reviendrons pas sur la partie expérimentale de la mesure des raies jusqu'à la discontinuité de Balmer. Indiquons seulement comment nous avons déterminé les fonds continus de part et d'autre de la discontinuité de Balmer.

Le fond continu du côté visible ($\lambda > 3\,700$) est calculé à partir des gradients déterminés par l'observation, suivant une méthode que nous avons déjà décrite ([2]).

Dans la partie ultraviolette ($\lambda < 3\,700$), nous avons déterminé, à partir des gradients expérimentaux, la température de couleur dans cette région du spectre, et assimilé le fond continu au corps noir de même couleur.

Le raccord entre les deux régions est assuré par la discontinuité de Balmer, déterminée par l'expérience.

Résultats. — Les résultats sont explicités par la figure ci-dessous; la courbe supérieure en traits pleins représente la réponse du filtre ultraviolet relative au fond continu. La courbe inférieure est relative à l'ensemble : Fond + Raies. Nous nous sommes limitée à des étoiles de type A, présen-



tant de fortes raies de Balmer. Nos mesures ont porté sur deux étoiles naines, une étoile A 0 (γ *Gem*) et une A 7 (α *Cep*).

Nous avons trouvé pour ΔU, contribution des raies de Balmer à la magnitude U, les résultats suivants :

Étoile A0 : ΔU = 0,25 magnitude,
Étoile A7 : ΔU = 0,21 »

Rappelons les résultats établis dans [1] pour la magnitude B :

Étoile A0 : ΔB = 0,082,
Étoile A7 : ΔB = 0,085.

On constate que les raies de Balmer ont une influence plus grande sur la magnitude U que sur la magnitude B (malgré la présence de H_β et H_γ dans la région de grande transparence du filtre bleu).

Influence résiduelle sur l'indice U-B. — On a

$$\Delta(U\text{-}B) = \Delta U - \Delta B.$$

Étoile A 0 : Δ(U-B) = 0,17 m,
Étoile A 7 : Δ(U-B) = 0,12 m,

Δ (U-B) représente la quantité dont on sous-estime l'indice U-B si l'on assimile le spectre aux fonds continus dans les calculs.

On pourrait se demander, étant donnée la valeur élevée de ΔU, si l'on n'aurait pas intérêt à calculer U en prolongeant le fond continu ultraviolet jusqu'à 4 000 Å (courbe en tirets sur la figure). Effectivement, l'erreur ΔU est moins grande dans ce cas :

Étoile A 0 : $\Delta U = 0,12$,
Étoile A 7 : $\Delta U = 0,09$.

Mais l'erreur est alors de sens contraire (on surestime la magnitude U). Aussi dans le calcul de Δ (U-B), l'effet de compensation ne se produit plus, les deux erreurs s'ajoutent et l'on trouve :

Étoile A 0 : $\Delta(U\text{-}B) = 0,20$.
Étoile A 7 : $\Delta(U\text{-}B) = 0,17$.

L'erreur sur l'indice de couleur est plus grande.

En conclusion, pour reconstituer par le calcul l'indice de couleur U-B, on aura intérêt à utiliser le fond continu visible à $\lambda > 3\,700$ et il faudra tenir compte de l'effet des raies de Balmer qui est loin d'être négligeable.

(*) Séance du 20 avril 1959.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3022.
(2) *Ann. Astroph.* (sous presse).

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination expérimentale du libre parcours moyen dans le cobalt.* Note (*) de Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La variation de la résistivité des lames métalliques minces en fonction de leur épaisseur D permet de déterminer le libre parcours moyen l_0 des électrons du métal qui les constitue.

Si σ et ρ, σ_∞ et ρ_∞ sont respectivement la conductivité et la résistivité de la lame mince et du métal massif, la théorie de Fuchs ([1]) conduit à la relation

$$(1)\qquad \frac{\rho_\infty}{\rho} = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{8x}(1 - e^{-x}) + \frac{3}{4}\left(x - \frac{x^3}{12}\right)\mathrm{B}(x) - \left(\frac{5}{8} + \frac{x - x^2}{16}\right)e^{-x},$$

x étant le rapport D/l_0.

D'autre part, le libre parcours moyen est relié à la résistivité du métal massif par l'équation

$$(2)\qquad l_0 = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{h}{2e^2} \frac{\sigma_\infty}{\mathrm{N}^{\frac{2}{3}}} = \frac{1,27.10^4}{\mathrm{N}^{\frac{2}{3}}\rho_\infty},$$

où N est le nombre d'électrons par unité de volume, et où ρ_∞ est exprimé en Ω.cm.

Dans le cas du cobalt, dont la valence est 1,60 ([2]), on a $\mathrm{N} = 1,46.10^{23}$, ce qui donne $l_0 = 82$ Å à 0° C, en prenant pour ρ_∞ la valeur $5,6.10^{-6}$ Ω.cm à 0° C.

J'ai étudié, dans le vide même qui a servi à les préparer, des lames minces de cobalt obtenues par vaporisation thermique en vue de recherches sur leurs propriétés thermoélectriques ([3]). On pouvait facilement déterminer leur résistance R, mais difficilement leur résistivité, en raison des dimensions de la pulvérisation et de la disposition des électrodes. J'ai donc utilisé le coefficient de température α de la résistivité ([4]) défini par

$$\alpha = \frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{d\mathrm{T}} = -\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{d\mathrm{T}} = -\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{d\mathrm{R}}{d\mathrm{T}}$$

qui est relié à l_0 (ou à x) par une expression déduite de l'équation (1) par dérivation logarithmique.

D'après (2) on a

$$\frac{1}{l_0}\frac{dl_0}{d\mathrm{T}} = \frac{1}{\sigma_\infty}\frac{d\sigma_\infty}{d\mathrm{T}};$$

on déduit de (1) :

$$\alpha\, d\mathrm{T} = \frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty} + \frac{\frac{3}{8x^2}(1 - e^{-x}) + \frac{3}{4}\left(1 - \frac{x^2}{4}\right)\mathrm{B}(x) + \left(-\frac{3}{16} - \frac{3}{8x} + \frac{3x}{16}\right)e^{-x}}{\frac{\sigma}{\sigma_\infty}}\,dx.$$

En tenant compte de ce que

$$-\frac{dx}{x} = \frac{dl_0}{l_0} = \frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty} = \alpha_\infty \, dT,$$

on a

$$\alpha = \alpha_\infty \left[1 + \frac{-\frac{3}{8x}(1-e^{-x}) - \frac{3}{4}\left(x - \frac{x^3}{4}\right)B(x) + \left(\frac{3x}{16} + \frac{3}{8} - \frac{3x^2}{16}\right)e^{-x}}{1 - \frac{3}{8x}(1-e^{-x}) + \frac{3}{4}\left(x - \frac{x^3}{12}\right)B(x) - \left(\frac{5}{8} + \frac{x - x^2}{16}\right)e^{-x}} \right].$$

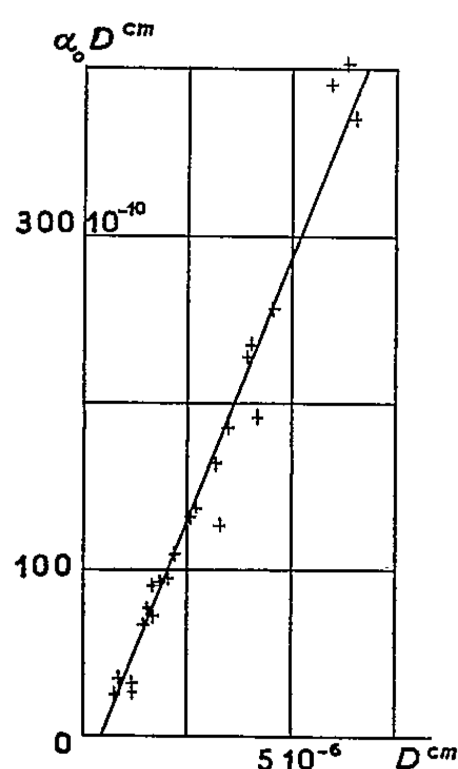


Fig. 1.

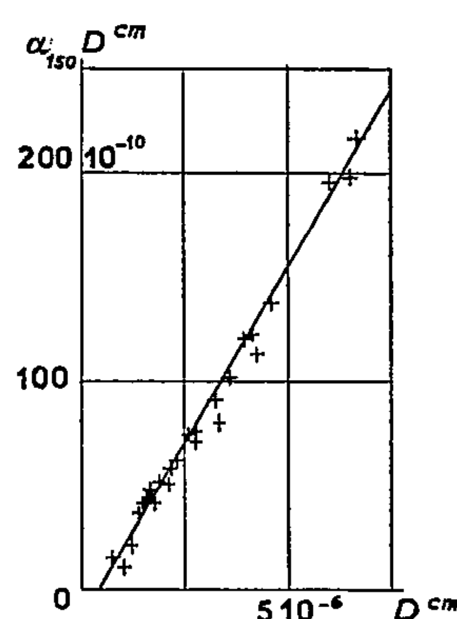


Fig. 2.

D'où, en définitive

$$(3)\qquad \frac{\alpha}{\alpha_\infty} = \frac{1 - \frac{3}{4x}(1-e^{-x}) + \frac{x^3}{8}B(x) - \left(\frac{1}{4} - \frac{x}{8} + \frac{x^2}{8}\right)e^{-x}}{1 - \frac{3}{8x}(1-e^{-x}) + \frac{3}{4}\left(x - \frac{x^3}{12}\right)B(x) - \left(\frac{5}{8} + \frac{x - x^2}{16}\right)e^{x}}.$$

A l'aide des valeurs déterminées par Dingle [5] pour σ/σ_∞, j'ai calculé les valeurs de α/α_∞ pour x compris entre 0,01 et 100; elles figurent dans le tableau ci-dessous.

x.	$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$.	x.	$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$.
0,01	0,199	2	0,8025
0,02	0,224	5	0,9194
0,05	0,278	10	0,9606
0,1	0,329	20	0,9808
0,2	0,412	50	0,9925
0,5	0,542	100	0,9962
1	0,676		

Pour $x \gg 1$, l'équation (3) devient $\alpha = \alpha_\infty [1 - (3/8x)]$, ce qu'on peut écrire

$$(4)\qquad \alpha D = \alpha_\infty \left(D - \frac{3}{8} l_0\right).$$

La courbe $\alpha D = f(D)$ est une droite qui coupe l'axe des abscisses en un point pour lequel $D = (3/8)\, l_0$ (d'où l'on peut tirer l_0) et dont la pente représente α_∞.

Les figures 1 et 2 donnent les résultats de mes mesures sur des lames de cobalt d'épaisseur variant de 150 à 700 Å; la courbe 2, construite pour α mesuré à 150° C, conduit à la valeur

$$l_0 = 100 \pm 15 \text{ Å}.$$

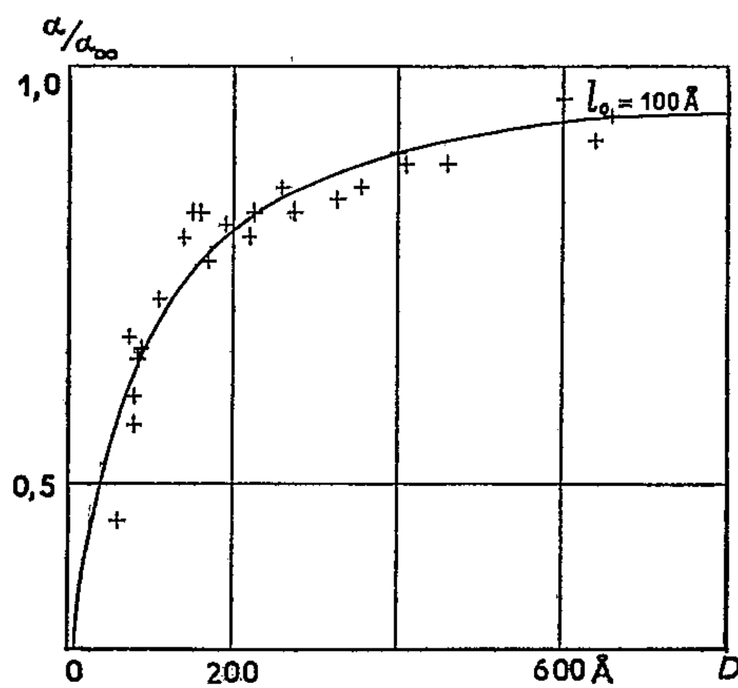


Fig. 3.

La courbe 1 permet de trouver l_0 pour 0° C et donne la valeur

$$l_0 = 130 \pm 20 \text{ Å},$$

de même ordre de grandeur que la valeur théorique 82 Å.

De plus, les valeurs expérimentales de l_0 sont sensiblement proportionnelles à l'inverse de la température absolue.

La figure 3 montre la courbe des valeurs théoriques de α/α_∞ pour $T = 150°$ C en fonction de D, en prenant $l_0 = 100$ Å, et les points expérimentaux construits en donnant à α_∞ la valeur de la pente de la courbe 2, D variant depuis 6 jusqu'à 660 Å.

On voit que la concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques de α/α_∞ est satisfaisante.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 34, 1938, p. 100.

(2) C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1958.

(3) F. Savornin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2866.

(4) H. Mayer, *Physik Dünner Schichten*, II, Stuttgart, 1955.

(5) Dingle, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 201, 1950, p. 545.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Discussion de l'influence de la fréquence dans le problème de la recherche de l'épaisseur optimale d'absorption pour une couche mince métallique.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une précédente Note [1], j'ai étudié le problème de la recherche de l'épaisseur optimale d'absorption de l'énergie électromagnétique apportée par une onde uniforme plane (pulsation ω) parallèle à la couche mince (épaisseur e; perméabilité magnétique $\mu = 1$). Afin d'essayer d'obtenir la solution la plus générale possible, j'ai divisé ce problème en trois parties correspondant chacune à une catégorie de couches minces, l'hypothèse fondamentale étant la suivante : supposer la fréquence suffisamment faible pour que, dans tous les cas, on puisse représenter les propriétés électromagnétiques de la couche par deux nombres réels ε et γ dans le cadre de l'équation de Maxwell :

$$c \operatorname{rot} \mathrm{H} = (4\pi\gamma + j\varepsilon\omega)\,\mathrm{E}$$

(ces deux nombres ε et γ pouvant, suivant le cas, être ou non fonctions de l'épaisseur e).

Le but de la présente Note est de montrer comment mener un calcul plus général au point de vue de la fréquence. On est alors amené à écrire

$$c \operatorname{rot} \mathrm{H} = (\alpha + j\beta)\,\mathrm{E},$$

les coefficients α et β n'ayant plus, pour les hautes fréquences, une signification aussi simple que les quantités $4\pi\gamma$ et $\varepsilon\omega$. Notons immédiatement que, lorsque α et β pourront être considérés comme indépendants de e (par exemple première catégorie de couches : *voir* ci-dessous), on obtiendra pour l'épaisseur optimale la formule

$$e_{\text{opt}} = \frac{2c}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}.$$

Examinons maintenant la signification et le comportement de α et β en fonction de la fréquence dans deux cas particulièrement importants :

1° Couches minces métalliques suffisamment épaisses pour que les constantes électromagnétiques soient les mêmes qu'à l'état massif (première catégorie de couches minces) : tant que la fréquence n'atteint pas celles du proche infrarouge, on peut négliger $\varepsilon\omega$, considérer la conductivité γ comme réelle et l'on a

$$e_{\text{opt}} = \frac{c}{2\pi\gamma}.$$

A partir du proche infrarouge, le phénomène d'inertie des électrons

de conduction commence à se manifester. Nous en rendrons compte en posant

$$\gamma = Ae^{-j\varphi} = A(\cos\varphi - j\sin\varphi),$$

A étant un nombre réel et φ représentant le retard du courant sur le champ appliqué, ce retard augmentant avec la fréquence. On a alors

$$\alpha + j\beta = 4\pi A\cos\varphi + j(\varepsilon\omega - 4\pi A\sin\varphi).$$

Par exemple, pour l'argent, l'angle φ croît de 74 à 87° quand la fréquence croît de $6{,}9.10^{13}$ à $31{,}9.10^{13}$. Il atteint la valeur 180° dans l'ultraviolet vers la fréquence 10^{15} (c'est-à-dire vers la limite de validité de cette conception).

2° *Couches minces lacunaires :* Cette catégorie est caractérisée par la propriété dite « des écarts à la loi d'Ohm » qui signifie que la conductivité dépend du champ *constant* appliqué. Par suite, l'effet d'inertie des électrons de conduction sera obtenu pour des fréquences inférieures à celles nécessaires pour le mettre en évidence avec l'état massif. En effet, avec des couches d'or (²), il est net dès la fréquence 10^{12}. La quantité habituellement appelée conductivité est ici représentée par $|A\cos\varphi|$; elle doit donc passer par un minimum lorsque φ atteint $\pi/2$, c'est ce que confirme l'expérience (dont les résultats doivent être utilisés avec prudence, en raison des effets de structure qui peuvent se superposer aux effets d'inertie).

Il est intéressant de faire appel à l'indice de réfraction complexe

$$(n - jk)^2 = \left(\varepsilon - \frac{4\pi A\sin\varphi}{\omega}\right) - j\,\frac{4\pi A\cos\varphi}{\omega}.$$

Tant qu'on peut considérer φ comme nul, on a $n \simeq k$. Quand φ commence à croître à partir de zéro, on a $n < k$ et l'on ne retrouve l'égalité $|n| = |k|$ que pour $\varphi \simeq 180°$.

Avec les couches minces lacunaires, cette intervention de l'angle φ et le fait qu'elle débute pour des fréquences plus faibles qu'avec l'état massif, permettent de comprendre immédiatement certains résultats expérimentaux :

a. pour l'état massif et l'infrarouge, on peut faire l'approximation $n \simeq k$ sauf pour le proche infrarouge; avec les couches lacunaires, cette approximation est à rejeter totalement : de mesures faites sur l'or (²) et sur l'aluminium (³), il semble découler que l'angle φ devient obtus bien avant que la fréquence n'atteigne le domaine du visible;

b. par suite, on doit s'attendre à retrouver l'égalité $|n| = |k|$ au plus tard dans les fréquences du visible : ce point de vue est confirmé notamment par des expériences portant sur l'argent (⁴) d'une part, sur l'or et sur l'aluminium d'autre part (³).

(*) Séance du 20 avril 1959.

(¹) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 392.

(²) L. Harris et A. L. Loeb, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 1114.

(³) L. Harris et A. L. Loeb, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 179.

(⁴) M. Perrot et J. P. David, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, LXI, p. 31.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Rayonnement conique d'une fente à onde progressive*
Note (*) de M. **Jacques Ernest**, présentée par M. Camille Gutton.

Nous montrons dans cette Note que le diagramme de rayonnement d'une ligne à fente parcourue par une onde progressive est de symétrie conique. Les résultats suggèrent deux analogies physiques : effet Čerenkov, et propagation dans un milieu anisotrope uniaxe.

Symétrie conique du rayonnement. — Dans deux Notes précédentes [1], nous avons établi, théoriquement et expérimentalement, la loi d'atténuation par rayonnement d'une ligne à fente à onde progressive. Nous avons, en particulier, tracé le diagramme d'une telle ligne dans le plan H_ρ (P_2) (*fig.* 1).

L'inclinaison, sur le plan (P_1), du lobe principal de ce diagramme, est donnée par $\cos\theta_m = c/v_\varphi = \lambda/\lambda_z$, v_φ étant la vitesse de phase, λ_z la longueur d'onde de l'onde se propageant dans la fente.

Nous montrons maintenant que le diagramme, *dans l'espace*, de cette ligne, a la symétrie d'un demi-cône, dont l'axe est l'axe de la fente, et θ_m le demi-angle au sommet.

Les composantes unitaires du champ, à l'extérieur de la fente, sont

$$E_\varphi = -iK\alpha\, H_1^{(2)}(\alpha\rho)\, e^{-\Gamma z}, \qquad H_\rho = -\Gamma\alpha\, H_1^{(2)}(\alpha\rho)\, e^{-\Gamma z}, \qquad H_z = \alpha^2 H_0^{(2)}(\alpha\rho)\, e^{-\Gamma z}$$

avec

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}, \qquad K_z = \frac{2\pi}{\lambda_z}, \qquad \Gamma = \gamma + iK_z, \qquad \alpha^2 = K^2 - K_z^2 + \gamma^2 + 2i\gamma K_z, \qquad \mathcal{R}[\alpha] = \frac{2\pi}{\lambda'}.$$

Tout se passe comme si l'onde rayonnée était la superposition d'une onde « cylindrique » $(E_\varphi H_z)$, de longueur d'onde $\lambda' > \lambda$, et d'une onde « plane » $(E_\varphi H_\rho)$, de longueur d'onde $\lambda_z > \lambda$.

Pour calculer l'atténuation γ, due au rayonnement, nous n'avons considéré que l'onde « cylindrique » rayonnée par un élément dz.

En fait, au loin $(\alpha\rho \gg 1)$, l'énergie est propagée (avec la longueur d'onde λ), par une onde « conique », superposition de ces deux ondes.

Dans ce qui suit, nous nous plaçons toujours dans le cas où γ est petit devant K, K_z, et $\mathcal{R}[\alpha] \simeq \alpha = \sqrt{K^2 - K_z^2}$.

Les composantes du champ sont, au niveau de (P_1), pour $\alpha y \gg 1$,

$$E_x = -iK\alpha H_1^{(2)}(\alpha y)\, e^{-\Gamma z} \simeq K\sqrt{\frac{\alpha}{\pi y}}\, e^{-i(\alpha y + K_z z)}(1+i)$$

$$H_y = -\Gamma\alpha\, H_1^{(2)}(\alpha y)\, e^{-\Gamma z} \simeq K_z\sqrt{\frac{\alpha}{\pi y}}\, e^{-i(\alpha y + K_z z)}(1+i);$$

$$H_z = \alpha^2 H_0^{(2)}(\alpha y)\, e^{-\Gamma z} \simeq \alpha\sqrt{\frac{\alpha}{\pi y}}\, e^{-i(\alpha y + K_z z)}(1+i).$$

Les lignes équiphases de cette onde sont définies par $\alpha y + K_z z = \text{Cte}$.

L'énergie se propage donc bien, comme le montre la figure 1, dans les directions θ_m définies par

$$\cos\theta_m = \frac{\lambda}{\lambda_z} = \frac{K_z}{K}, \qquad \sin\theta_m = \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{K}{\alpha}, \qquad \operatorname{tg}\theta_m = \frac{\lambda_z}{\lambda'} = \frac{\alpha}{K_z} = \frac{H_z}{H_y}.$$

Nous avons vérifié expérimentalement cette théorie sur une fente, excitée à une extrémité par un générateur de fréquence $f = 9\,520$ MHz,

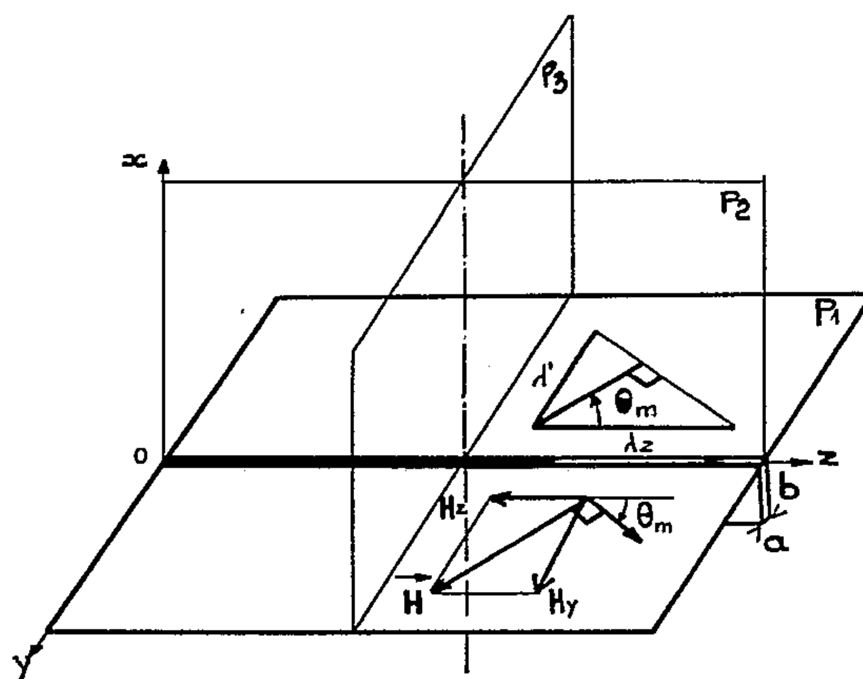


Fig. 1. — Ligne à fente.

($\lambda = 3{,}15$ cm) dont les caractéristiques sont :

— longueur : L = 25 cm; largeur : $a = 0{,}1$ cm; hauteur : $b = 1$ cm;

— longueur d'onde de coupure : $\lambda_c \simeq \lambda' = 4{,}4$ cm.

Nous avons, d'une part, tracé les diagrammes de rayonnement dans les plans $H_z(P_1)$, $H_\rho(P_2)$, $E\,(P_3)$ (*fig.* 2, 3 et 4); d'autre part, mesuré les longueurs d'onde λ' et λ_z, par une méthode d'opposition avec une onde de référence.

L'angle θ_m apparaît sur les diagrammes H_z et H_ρ, comme l'inclinaison sur l'axe de la fente des lobes principaux.

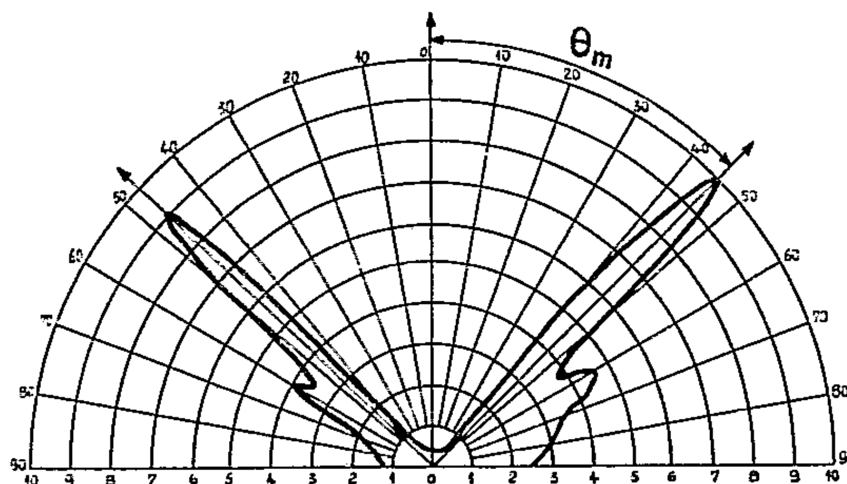


Fig. 2. — Diagramme : plan H_z (P_1).

On trouve ici : $\theta_m = 45^\circ$, $\lambda' = \lambda_z = 4{,}4$ cm; on vérifie bien

$$\operatorname{tg}\theta_m = \frac{\lambda_z}{\lambda'}, \qquad \sin\theta_m = \frac{\lambda}{\lambda'}.$$

Le diagramme E nous renseigne sur la longueur d'onde λ'. En effet, pour une largeur l des plaques de garde de la fente, l'amplitude du champ rayonné perpendiculairement à (P_1) est

$$|E| = E_0[(1 + 2K_0 \cos\varphi \cos z)^2 + (2K_0 \sin\varphi \cos z)^2]^{\frac{1}{2}},$$

avec $\varphi = 2\pi l/\lambda'$, $z = 2\pi l/\lambda \cos\psi$, K_0 est une constante qui tient compte de la diffraction par les bords des plaques.

La position des maximums et des minimums de ce diagramme constitue donc une détermination indirecte de λ'.

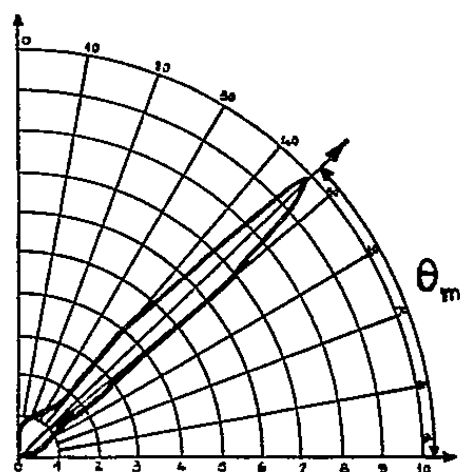


Fig. 3.

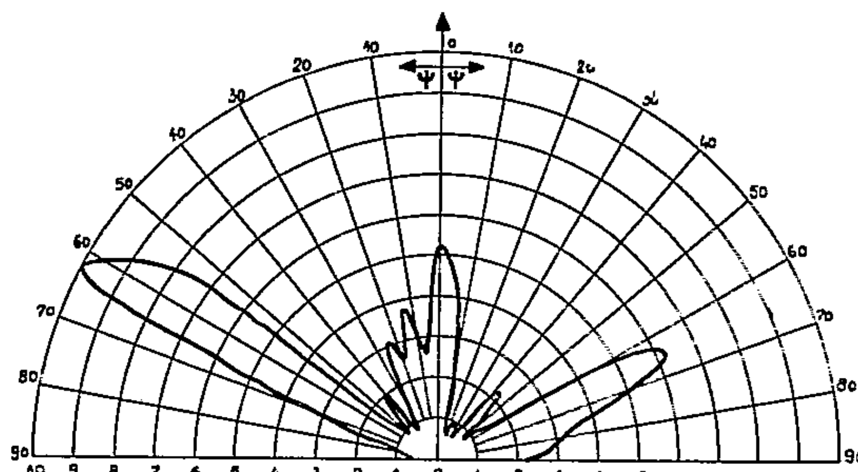


Fig. 4.

Fig. 3. — Diagramme : plan $H_z(P_2)$.
Fig. 4. — Diagramme : plan $E(P_3)$.

Pour $l = 7$ cm, et $\lambda' = 4{,}4$ cm, les maximums et minimums calculés sont :

Max. : $\psi = 0°$, $13°$, $26°40'$, $42°30'$, $64°30'$;
Min. : $\psi = 6°30'$, $19°50'$, $34°20'$, $52°$.

Expérimentalement, on a

Max. : $\psi = 0°$, $13°$, $25°$, $40°$, $63°$; Min : $\psi = 7°$, $20°$, $34°$, $49°$;

ce qui constitue une vérification satisfaisante.

Analogies physiques. — La structure conique du rayonnement de la fente parcourue par une onde progressive de vitesse de phase $v_\varphi > c$, est analogue à celle du rayonnement produit dans une substance diélectrique d'indice n par un électron se déplaçant dans (ou au voisinage de) cette substance, avec une vitesse $v > c/n$ (effet Čerenkov).

D'autre part, le « milieu » constitué par la fente, le plan métallique (P_1), et l'espace environnant, peut être considéré comme un milieu uniaxe (axe de la fente), dont les indices $n_1 = \lambda/\lambda_z$, $n_2 = n_3 = \lambda/\lambda'$ sont inférieurs à l'unité.

(*) Séance du 13 avril 1959.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2113 et 2236.

POLARIMÉTRIE. — *Spectropolarimètre photoélectrique destiné à l'étude de la dispersion du pouvoir rotatoire naturel.* Note (*) de MM. **Michel Billardon** et **Jacques Badoz**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un spectropolarimètre photoélectrique est décrit. Une méthode de zéro (compensation par effet Faraday) et un mode de détection linéaire (modulation par effet Faraday alternatif) sont utilisés. On mesure ainsi un angle de rotation de l'ordre de 0°,5 à 10^{-3} degrés près, dans le visible et le proche ultraviolet. La courbe de dispersion du pouvoir rotatoire du $[Rh(C_2O_4)_3]K_3$ a été redéterminée.

L'emploi d'une cellule photoélectrique comme récepteur dans un spectropolarimètre rend l'étude des dispersions rotatoires beaucoup plus commode que l'utilisation de la plaque photographique et améliore la sensibilité. Nous avons utilisé un mode de détection linéaire ([1]) plus sensible qu'une méthode de détection quadratique. Si, à la rotation α, produite par la substance à étudier placée entre polariseurs croisés, on superpose une autre rotation α_0 constante, l'intensité du courant photoélectrique, proportionnelle au flux lumineux restitué, tout au moins lorsque l'angle $(\alpha + \alpha_0)$ reste petit, est donnée par

$$(1) \qquad I = I_0(\alpha^2 + 2\alpha\alpha_0 + \alpha_0^2) + k_i I_0 + I_{obs}.$$

I_0 est le courant que débiterait la cellule, en l'absence de toute rotation, les polariseurs étant parallèles. Le terme $k_i I_0$ est dû à l'imperfection du montage optique (polariseurs, substance non optiquement vide); I_{obs} est le courant d'obscurité de la cellule.

Le terme $2I_0\alpha\alpha_0$ varie linéairement en fonction de la rotation à mesurer; si l'on s'intéresse seulement à ce terme la détection est linéaire. Si maintenant on module la rotation ajoutée, c'est-à-dire si l'on pose $\alpha_0 = \alpha_m \cos\Omega t$, l'expression (1) devient

$$(2) \qquad I = I_0\left(\alpha^2 + \frac{\alpha_m^2}{2} + \frac{\alpha_m^2}{2}\cos 2\Omega t + 2\alpha_m\alpha\cos\Omega t\right) + k_i I_0 + I_{obs}.$$

En plaçant après la cellule un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence de modulation $\nu = \Omega/2\pi$, seul le terme $2I_0\alpha_m\alpha\cos\Omega t$ est détecté. Il est alors mesuré en grandeur et signe par un pont à cohérence de phase. La modulation de l'angle peut être réalisée en produisant une vibration mécanique de l'un des polariseurs ([2]), ou bien en utilisant l'effet Faraday ([3]).

On peut ramener la mesure de l'angle α à celle de la tension de sortie du pont de phase. Nous avons préféré une méthode de compensation du phénomène, qui présente l'avantage de ne plus dépendre des variations du flux lumineux ou de l'angle de modulation. Seules, la sensibilité et la précision dépendent de ces deux derniers paramètres. La compensation est obtenue par effet Faraday ([3]), cette méthode étant plus précise que la compensation par rotation de l'un des polariseurs.

L'appareil (*fig.* 1) se compose d'une source de lumière S, Philips S. P. 500, qui fournit un fond continu en plus du spectre du mercure, suivie d'un monochromateur M (Jobin-Yvon type Georgie, bande spectrale de largeur 5 à 10 Å). Le faisceau de rayons parallèles passe ensuite à travers les cuves C_1, C_2, C_3, placées entre deux polariseurs de Glazebrook croisés, P_1, P_2. La cuve C_2 contient la solution à étudier, produisant la rotation α. La cuve C_3, remplie d'eau soigneusement filtrée, afin de diminuer la dépolarisation de la lumière et les fluctuations du courant photoélectrique, sert à produire l'angle de modulation et elle est entourée d'une bobine B_3 où circule un courant alternatif à 1100 c/s délivré par l'amplificateur de

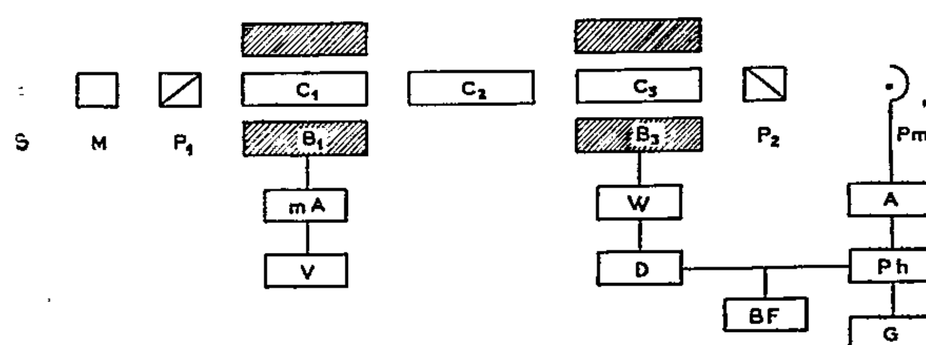


Fig. 1.

puissance W, alimenté par le générateur B. F. par l'intermédiaire du déphaseur D. Une puissance de 30 W est nécessaire pour obtenir une rotation de 1°; il faut donc refroidir la bobine. Le faisceau lumineux tombe ensuite sur un photomultiplicateur Pm, RCA 1 P 28. Le courant photoélectrique est amplifié de façon sélective par un amplificateur AOIP, A, qui élimine l'harmonique 2 venant du terme $(\alpha_m^2/2)\cos 2\Omega t$ dans (2). La tension de sortie est détectée par le pont à cohérence de phase Ph, suivi du galvanomètre G.

Le système de compensation comprend une source de tension continue, V, débitant dans un potentiomètre aux bornes duquel se trouve la bobine B_1 entourant la cuve de compensation C_1. L'angle de compensation α_1 est obtenu par effet Faraday dans l'eau contenue dans la cuve C_1.

Donc, pour mesurer un angle de rotation α en grandeur et signe, il suffit de ramener le galvanomètre G au zéro en faisant varier le potentiomètre, et de lire sur le milliampèremètre, mA, la valeur du courant de compensation I_c, proportionnel à l'angle α_1, lequel est alors égal à $-\alpha$.

Dans la relation $I_c = K\alpha_1$, K dépend de la longueur d'onde (la constante de Verdet varie comme $1/\lambda^2$) et des caractéristiques géométriques et électriques de la bobine. Il faut donc procéder à un étalonnage de l'appareil. L'étalonnage est obtenu à mieux que 10^{-3} degré près, en décroisant l'analyseur et en produisant de nouveau l'extinction à l'aide du courant de compensation, pour différentes longueurs d'onde.

La sensibilité de l'appareil dépend des fluctuations du courant à la sortie du pont de phase, qui sont dues surtout à l'effet Schottky. La bande passante étroite du système de détection et le flux lumineux utilisé per-

mettent d'obtenir une sensibilité de 0,5.10⁻³ à 1,5.10⁻³ degré, selon qu'on utilise les raies du spectre ou bien le fond continu. La précision d'une mesure dépend surtout de ces fluctuations et reste du même ordre de grandeur que la sensibilité.

Nous avons effectué des mesures, jusqu'à 3 500 Å, avec le trioxalate de rhodium et de potassium $[Rh(C_2O_4)_3]K_3$, qui possède une bande d'absorption importante à 4 300 Å, et dont le pouvoir rotatoire est déjà connu (4).

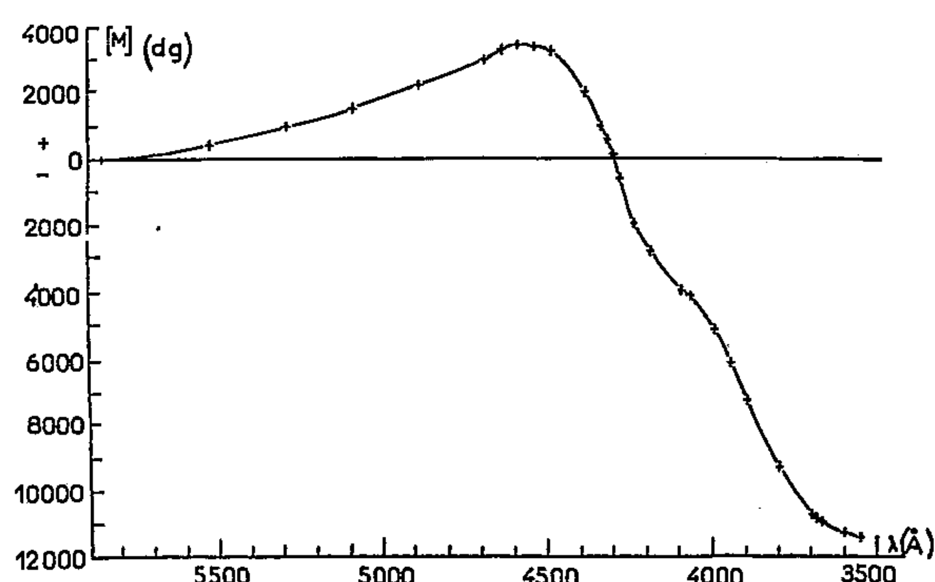


Fig. 2. — Pouvoir rotatoire moléculaire [M] du trioxalate de rhodium et de potassium.

Le calcul montre que le dichroïsme circulaire, très important de ce corps, n'influence pas les mesures et ne change pas la sensibilité et la précision. La longueur de la cuve (5,6 cm) permet d'utiliser des solutions assez diluées (0,3 à 3.10^{-3} mol-g/l). Il a donc été possible d'effectuer des mesures précises à l'intérieur de la bande d'absorption. La plus petite variation de la rotation observable reste de l'ordre de 10^{-3} à 2.10^{-3} degré selon qu'on utilise une raie du spectre ou le fond continu. Dans la bande d'absorption, le plus petit phénomène mesurable reste de l'ordre de 2.10^{-3} degré, tandis que la rotation maximale observée était de 0°,5.

La courbe de dispersion du pouvoir rotatoire ainsi obtenue (*fig.* 2) est très proche de la courbe déjà connue, surtout en ce qui concerne ses points remarquables (la longueur d'onde pour laquelle $\alpha = 0$ dans la bande d'absorption est déterminée à 10 Å près).

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) J. Badoz, *J. Phys. Rad.*, 11, 1956, p. 143 A.

(2) J. Rudolph, Photoelectric Polarimeter Model 200.

(3) E. J. Gilham, *Nature*, 178, 1956, p. 1412; J. Breton, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 53 S.

(4) J. P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 78.

(*École Supérieure de Physique et Chimie, Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation de la bande infrarouge fondamentale de* ClH *dissous dans des gaz liquéfiés et dans des gaz solidifiés par compression.* Note (*) de MM. **Hai Vu** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les spectres de ClH dans N_2, O_2, A liquides ou solides soulignent le comportement particulier de N_2, en accord avec les considérations théoriques sur la symétrie des potentiels d'orientation. On indique une méthode pour la réalisation des mélanges de solides transparents par compression de solutions de ClH dans un gaz liquéfié. Résultats complexes obtenus avec ClH dans A solide.

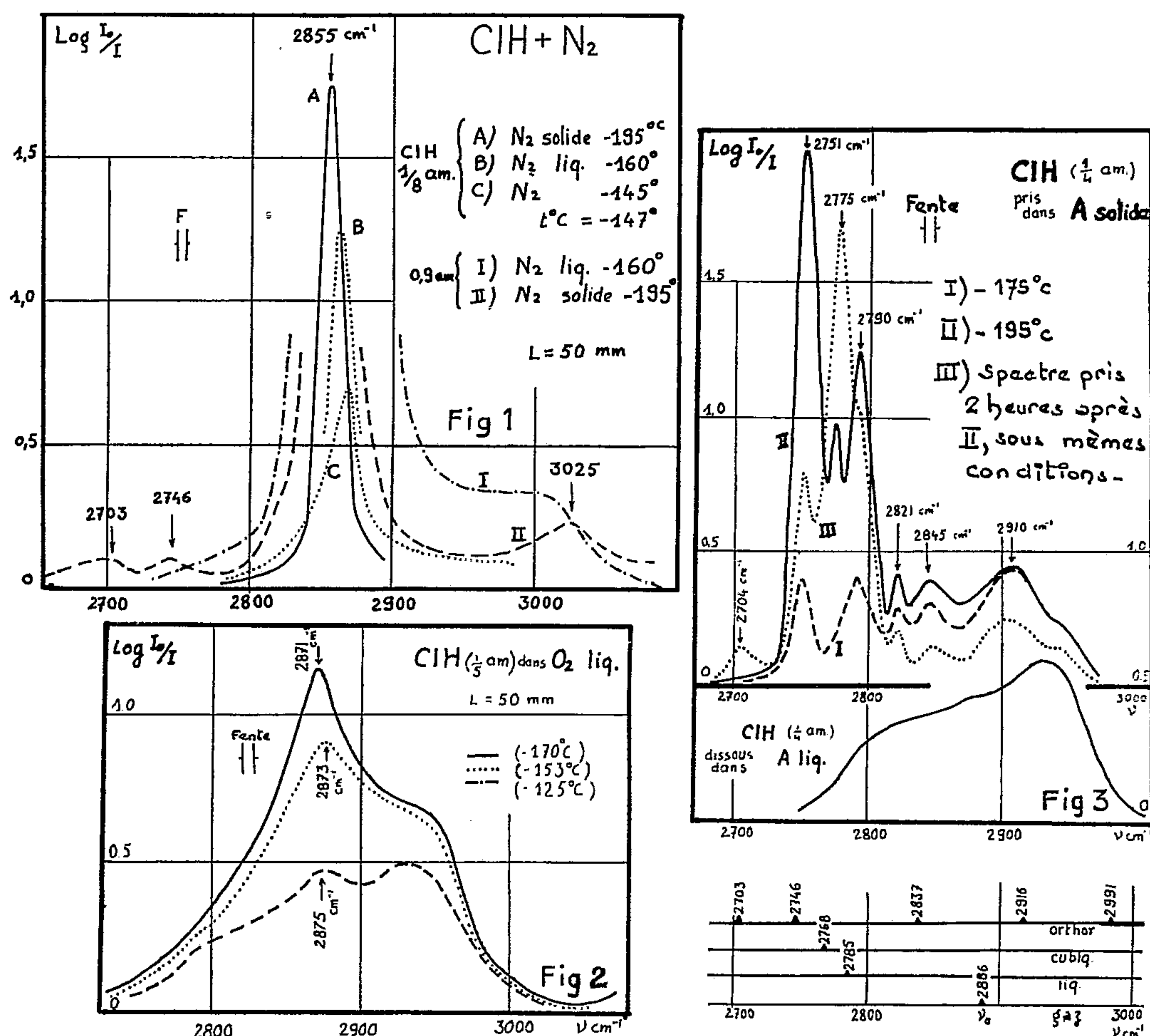
Les spectres infrarouges des mélanges de gaz comprimés ([1]), ([3]), ([4]), ([8]), ([9]) ont apporté sur les mécanismes de la perturbation des renseignements utiles à une meilleure compréhension des spectres en solution ([2]), ([8]). L'étude des solutions dans des gaz liquéfiés qui est présentée ici, constitue une jonction logique entre celle des gaz comprimés et des solutions habituelles. En outre, nous donnons des résultats préliminaires sur des mélanges en phase solide, cette phase étant obtenue par compression d'une solution de ClH dans un gaz liquéfié. Cette technique qui permet d'obtenir de l'argon ou de l'azote solides transparents sous des épaisseurs importantes, nous paraît susceptible d'être également utile dans d'autres cas (spectres atomiques, radicaux gelés produits par photoionisation, etc.).

A la température de l'azote liquide (environ — 195° C) nous n'avons pu solidifier que N_2 et A en les comprimant à 1500 kg/cm². Dans les mêmes conditions l'oxygène dont le point de fusion est plus bas reste liquide.

A. ClH *dissous dans* N_2 *liquide et solide.* — Le mélange ClH + N_2 ne présente aucun changement spectral brusque quand il passe de l'état gazeux à l'état liquide puis solide. L'allure générale peut se résumer de la façon suivante : lorsque l'azote perturbateur passe successivement de l'état gazeux à l'état liquide puis solide, le maximum central augmente régulièrement d'intensité et se déplace vers les grandes longueurs d'ondes ($\Delta\nu = 31$ cm^{-1} pour N_2 solide) (*fig.* 1). Les branches P et R dissymétriques se résorbent progressivement, la branche P d'abord, la branche R ensuite. Cependant, si au commencement on met une grande quantité d'acide (1 am.), on les observe encore parfaitement vers — 170° C longtemps après la liquéfaction de N_2. Pourtant une partie de l'acide précipite quand on passe au-dessous du point de transformation de ClH solide (— 175° C). Ceci prouve que dans N_2 liquide le ClH orthorhombique est bien moins soluble que le ClH cubique. Quand N_2 est solide on n'observe plus les branches P et R; le spectre se réduit à la branche Q intense et fine (20 cm^{-1} de demi-largeur apparente). Un maximum faible et large apparaît cependant à 3 025 cm^{-1}. Il est difficile de l'identifier avec celui signalé par Hornig à 2 991 cm^{-1} ([5]). D'autre part il est très peu probable qu'il soit dû aux impuretés de ClH ou de N_2 car il n'existe ni dans N_2 solide pur, ni dans ClH dissous dans de l'argon solide. On pourrait l'interpréter

comme dû à une combinaison entre les fréquences de ClH et du réseau de N_2, mais cette interprétation est donnée sous toutes réserves dans ce stade très préliminaire de notre étude des solutions solides.

B. ClH *dissous dans* O_2 *liquide.* — La figure 2 montre qu'il n'y a pas non plus de discontinuité d'allure quand on passe de l'oxygène gazeux à l'oxygène liquide. Il y a toujours augmentation d'intensité et déplacement vers les grandes longueurs d'ondes du maximum central. L'augmentation générale de l'intensité intégrée est certainement due à l'accroissement des effets induits par suite de l'augmentation de la densité de O_2 liquide. Au-dessous du point de transformation de ClH solide, une grande partie du ClH précipite en petits flocons et sur le spectre enregistré apparaissent les deux maximums à 2 704 et 2 751 cm^{-1}, caractéristiques des cristaux orthorhombiques de ClH pur [5], et de toute la bande observée il ne reste alors plus qu'un sommet faible à la fréquence 2 865 cm^{-1} qui est la branche Q spécifique de ClH dissous ayant subi un déplacement de 21 cm^{-1} par rapport à la fréquence du gaz ν_0.



C. ClH *dans l'argon liquide et dans l'argon solide.* — La partie inférieure

de la figure 3 montre de même qu'il n'y a pas de discontinuité d'allure quand on passe de l'argon gazeux à l'argon liquide. Au-dessous du point de transformation de ClH solide (— 175° C) ce dernier précipite sous forme de flocons, mais si l'on comprime l'argon liquide les flocons disparaissent. Le liquide redevient transparent et le solide qui se forme est aussi transparent sous l'épaisseur utilisée de 5 cm.

Les spectres obtenus dans l'argon solide représentés dans la partie supérieure de la figure 3 ne sont donnés que pour illustrer la complexité des phénomènes observés, car leur interprétation demande d'autres mesures beaucoup plus détaillées. En bas de la figure 3 nous avons indiqué les principaux maximums des spectres des différentes phases du ClH pur d'après les divers auteurs (5), (6), (7).

Il est probable que certaines des bandes observées sont des combinaisons avec le réseau d'argon; il est possible que dans les stades initiaux (I et peut-être II) ClH soit, au moins partiellement, à l'état de véritable solution soluble et qu'il y ait ensuite (III) précipitation sous forme d'agrégat. On peut donc espérer, par un choix convenable des conditions de pression et de température, pouvoir étudier aussi bien les solutions solides que, par un procédé analogue à la méthode des poudres, les solides actifs eux-mêmes dispersés dans une matrice non ionique et non absorbante.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) B. Vodar, *Spectrochimica Acta*, 14, janvier 1959, p. 213-237.
(2) Mlle M. L. Josien et G. Sourisseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 178.
(3) Hai Vu et B. Vodar, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2082.
(4) Hai Vu, L. Galatry et B. Vodar, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(5) D. F. Hornig et Osberg, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 662.
(6) Lee, Sutherland et Wu, *Proc. Roy. Soc.*, A 176, 1940, p. 493.
(7) E. Hettner, *Phys.*, 89, 1934, p. 234.
(8) L. Galatry, *J. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).
(9) B. Vodar, *Proc. Roy. Soc. Conférence on Molecular Spectroscopy*, décembre 1958, Londres (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action des ions argon de faibles énergies sur des surfaces d'uranium.* Note (*) de M. **Pierre Haymann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Après bombardement ionique sous incidence rasante d'une surface d'uranium, on observe une figure de corrosion qui dépend de la densité ionique et du temps de bombardement. Les expériences montrent que le processus ionique utilise largement le transfert des quantités de mouvement.

Dans ce travail, destiné à compléter des recherches antérieures ([1]), nous avons étudié l'action produite sur des surfaces d'uranium par des faisceaux d'ions argon attaquant le métal sous faible incidence. Si l'uranium présente l'inconvénient d'être très oxydable, il offre néanmoins, du point de vue du bombardement ionique, l'avantage de présenter une fluorescence bleue localisée à l'impact du faisceau, ce qui permet de déterminer celui-ci.

La technique expérimentale est la suivante : un canon à ions, du type canal, est monté sur un diffractographe électronique suivant un dispositif précédemment décrit ([1]), ([2]) et envoie un faisceau d'ions argon à la surface d'un échantillon d'uranium disposé dans l'appareil, ce qui permet en même temps l'examen simultané par diffraction électronique. L'angle d'incidence est fixé à 20°; la différence de potentiel accélératrice utilisée dans nos expériences est comprise entre 3 000 et 15 000 V. Le débit ionique mesuré au niveau de la préparation est de 20 μA (pour une tension de 10 000 V); le faisceau ionique a un diamètre de 2 mm; la densité du faisceau n'est pas homogène sur toute la section droite, et est maxima au centre, le gradient de densité étant cependant assez faible. Le vide dans l'appareil, lorsque le canon est en fonctionnement, est de 3.10^{-4} mmHg.

Les échantillons d'uranium étudiés possèdent une structure polycristalline en phase α; les surfaces initiales (obtenues par polissage électrolytique, en bain acétochromique, sont absolument lisses, avant tout bombardement, comme le prouvent des micrographies électroniques (× 20 000).

Les modifications des structures superficielles, sous l'influence du bombardement ionique, dépendent de plusieurs facteurs que nous allons étudier :

a. Durée du bombardement. — Elles ont varié dans nos expériences de 1 à 30 h, la direction du faisceau d'ions argon étant fixée à 20° de la surface et la tension d'accélération à 10 000 V. Au bout de 1 h, on observe par microscopie électronique la formation de familles de rainures parallèles à la projection sur la surface de la direction du faisceau ionique (direction azimutale du bombardement), ainsi que de fuseaux en relief sur le métal. Après 10 h de bombardement, il se forme à l'extrémité des fuseaux une zone d'écailles en forme de fléchettes plus apparentes et plus nombreuses

sur les bords qu'à l'intérieur des fuseaux. Après 20 h (*fig.* 1) la zone d'écailles s'agrandit au détriment de la zone striée; les pointes des fuseaux s'émoussent et leur enveloppe forme une courbe continue qui limite une sorte de dôme. Au bout de 30 h enfin, les fuseaux se sont pratiquement transformés en dômes polygonaux tandis que les zones striées ont disparu. L'aspect est celui d'une couche perturbée sans relation nette avec le réseau cristallin sous-jacent. La superficie moyenne des dômes est de l'ordre de 40 μ^2, supérieure à celle des grains d'uranium de l'échantillon. L'épaisseur moyenne de la couche perturbée, obtenue en mesurant par ombrage la flèche moyenne des dômes, est de l'ordre de 0,1 μ. L'action prolongée des ions argon fait donc passer la structure submicroscopique observée au début à une structure microscopique.



Fig. 1.

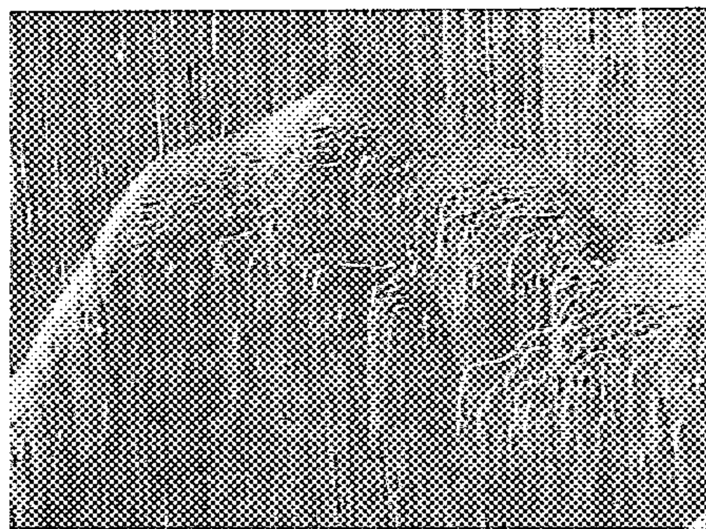


Fig. 2.

b. Influence de la densité ionique. — En faisant varier celle-ci de 1,50 $\mu A/mm^2.s$ et en maintenant constante la durée du bombardement d'une expérience à l'autre, on constate des effets identiques à ceux décrits plus haut, mais dans des temps d'autant plus courts que la densité ionique est plus grande.

c. En effectuant deux bombardements successifs à angle droit, on observe la formation de fuseaux orientés suivant la seconde direction, coupant les premiers mais dont les extrémités sont cette fois constituées par une série de gradins perpendiculaires à cette seconde direction (*fig.* 2). La hauteur de ces gradins est de 100 à 150 Å; leur largeur diminue lorsqu'on se déplace vers l'extrémité des fuseaux. En faisant varier ensuite toutes les minutes d'un angle de 2° la direction du faisceau ionique, le balayage complet durant alors 3 h, la surface ne présente plus que des stries de directions quelconques.

L'importance des trois facteurs *a*, *b* et *c* semble prouver qu'un mécanisme de transfert de la quantité de mouvement joue un rôle important dans le processus élémentaire du décapage ionique. Il est à noter que l'échauffement de la masse des échantillons durant ces expériences est négligeable (inférieur à 100°).

Si les phénomènes observés proviennent uniquement d'une modification de la structure superficielle de l'uranium, la couche d'oxyde très mince qui recouvre toujours le métal joue seulement le rôle d'une réplique à haute fidélité. Or, la diffraction électronique effectuée avant tout bombardement ionique sur un échantillon poli électrolytiquement révèle la présence d'une mince couche UO_2 polycristalline; sous l'action, même très brève (20 s), des ions argon, cette couche d'oxyde prend une structure fibreuse, comme cela a été constaté pour d'autres métaux recouverts d'une couche d'oxyde. Il est probable que cette action est due à un arrachement de l'oxyde et du métal sous-jacent, à une oxydation de ce dernier avec réarrangement des couches superficielles qui serait à rapprocher du phénomène de recristallisation. Dans ces conditions on peut admettre que les reliefs observés sont bien ceux du métal, mais de plus le faisceau d'ions peut provoquer de légères perturbations sur la couche d'oxyde seul; celles-ci apparaissent sous la forme de stries très fines sans relation avec la direction du faisceau ionique et qui dépendent vraisemblablement de l'orientation locale de la couche d'oxyde UO_2. Ces stries visibles seulement sur les photographies originales ne sauraient être confondues avec les sillons ou fuseaux constituant l'essentiel du phénomène, et dont nous avons parlé plus haut. Nous avons entrepris des recherches similaires sur des métaux peu ou pas oxydables dans le but d'éliminer le facteur oxyde et de chercher à apporter ainsi des précisions sur le mécanisme du bombardement ionique. Ces recherches feront l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) J.-J. TRILLAT, N. TERAO, L. TERTIAN et H. GERVAIS, *J. Phys. Soc. Japon*, 11, n° 4, 1956, p. 406.

(2) J.-J. TRILLAT, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 570.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude comparative des structures complexes* AuCuII *et* $AuCu_3II$ *des alliages or-cuivre.* Note (*) de M. ANTOINE PIANELLI, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur montre que $AuCu_3II$ possède, comme AuCuII, une maille complexe de grande périodicité, dérivée de la maille $AuCu_3I$.

Au cours d'une étude récente du diagramme des alliages or-cuivre autour de la composition $AuCu_3$, nous avons mis en évidence une structure orthorhombique, de grande périodicité, que nous avons appelée $AuCu_3II$ [1]

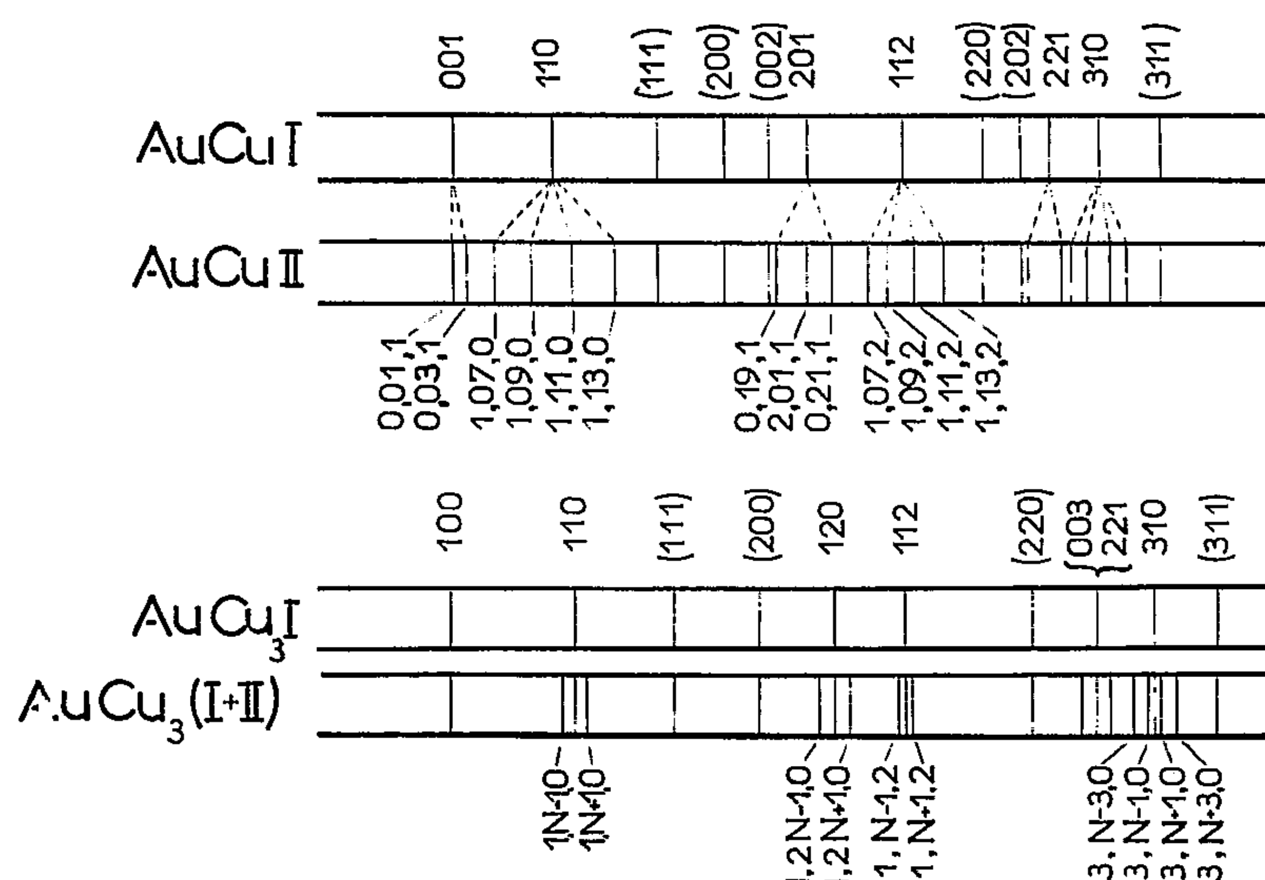


Fig. 1. — Schémas des clichés Debye-Scherrer des formes I et II de AuCu, de la forme I de $AuCu_3$ et du mélange (I + II) de $AuCu_3$.
Les indices des raies « normales » communes aux formes I et II sont placés entre parenthèses. Les schémas mettent en évidence les mécanismes de dédoublement des raies de « surstructure » de chaque forme I en raies « satellites » caractéristiques de la forme II correspondante.

par analogie avec la structure AuCuII de Johansson et Linde [2], [3]. Cette forme ne possède pas comme AuCuII un domaine de stabilité bien défini dans le diagramme d'alliages. Elle apparaît seulement dans la zone de mélanges qui sépare les domaines de la structure α désordonnée, et de la forme $AuCu_3I$, à ordre maximum [1].

La figure 1 montre comment les clichés de Debye-Scherrer permettent d'identifier AuCuI, AuCuII, $AuCu_3I$ et le mélange $AuCu_3I + AuCu_3II$. Ces clichés mettent en évidence, dans la direction [010], une nouvelle translation élémentaire Nb qui, dans la forme II, se substitue à la translation b caractéristique de la forme I. Nous appelons N indice de multiplicité de la nouvelle maille. Dans la structure II, la raie de « surstructure » h, k, l (h, k et l de parités différentes) est remplacée par un ou deux couples de raies satellites qu'il faut noter $h, kN \pm 1, l$ et $h, kN \pm 3, l$. L'écartement de deux satellites d'un même couple permet de mesurer N.

Les valeurs de N ainsi déterminées n'ont évidemment qu'une signifi-

cation statistique; les valeurs fractionnaires représentent les moyennes des deux valeurs entières qui les encadrent. Sur la figure 2 qui représente les variations du rapport d'axes c/a de la forme AuCuII en fonction de la composition de l'alliage, nous avons porté les valeurs entières les plus proches de la valeur expérimentale de N. On voit que N est de l'ordre de 10 et que N et c/a passent par un minimum, pour la composition équi-atomique AuCu. L'indice de multiplicité de la forme $AuCu_3$ II varie de façon continue à l'intérieur du domaine qui sépare les phases α et $AuCu_3$ I : de 17 à la frontière de α, il atteint la valeur 20 à la frontière de I.

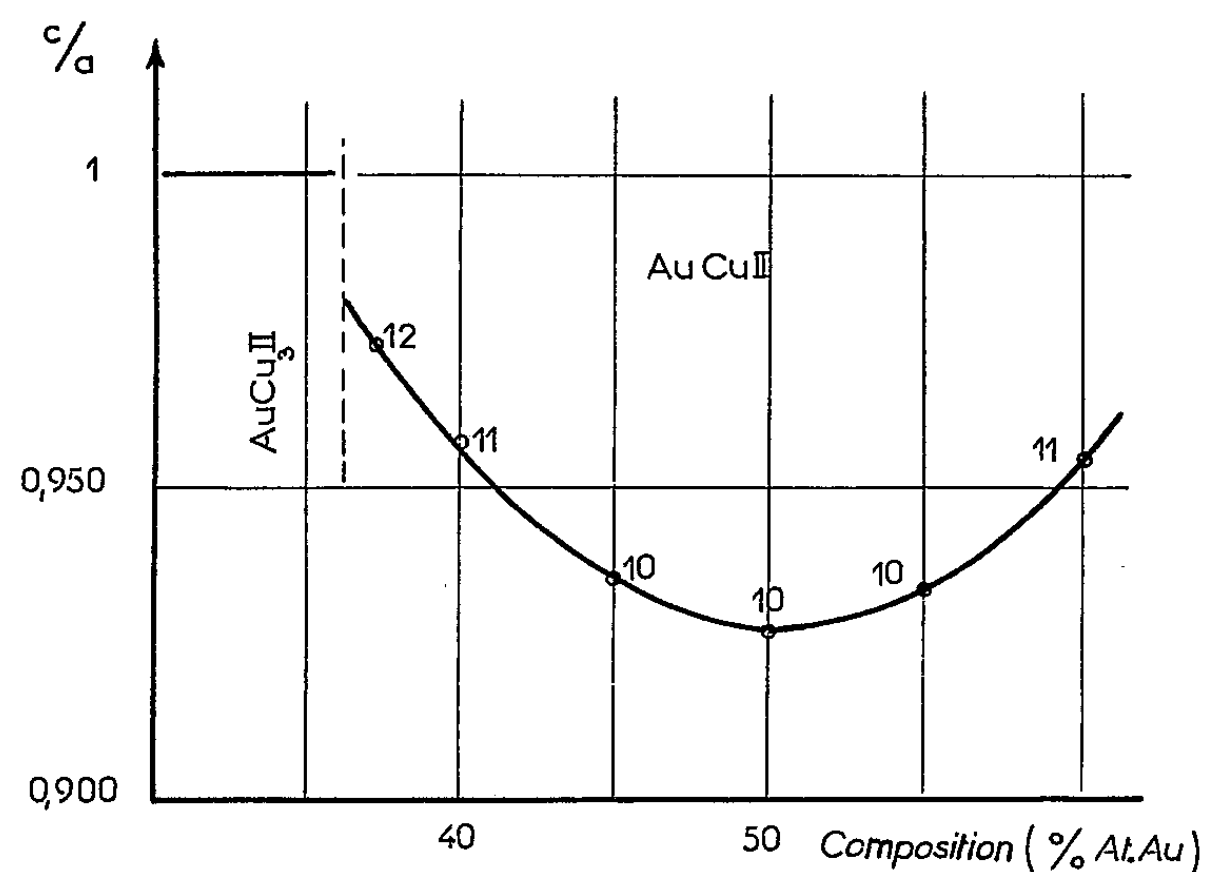


Fig. 2. — Variation du rapport c/a des paramètres en fonction de la composition dans le domaine d'équilibre de AuCu II.
Le nombre placé à côté de chaque point indique la valeur entière la plus proche de la valeur expérimentale de l'indice de multiplicité N de la maille complexe AuCu II.

Tous les faits que nous venons d'exposer sont en accord avec les théories de Mac Gillavry et Strijk (4) d'une part et de Wilson (5) de l'autre, qui considèrent la maille complexe de la structure II comme un assemblage de domaines antiphases, comprenant chacun sensiblement le même nombre de mailles dont la structure dérive de celle de la maille de la forme I. Dans le cas de AuCuII, la maille quadratique est légèrement déformée ($b/a = 1,0030$). On retrouve la propriété établie par Ogawa et Watanabe (6) à partir de clichés de diffraction électronique effectués sur des cristaux uniques : les limites (100) des domaines antiphases se repoussent par suite de l'identité des atomes qui les constituent.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1661.

(2) C. H. Johansson et J. O. Linde, *Ann. Physik.*, V, 25, n° 1, 1936, p. 1-48.

(3) A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1537.

(4) C. H. Mac Gillavry et B. Strijk, *Physica*, 11, 1946, p. 369; *Physica*, 12, 1946, p. 129.

(5) A. J. C. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, [A], 181, n° 987, 1943, p. 360-368.

(6) S. Ogawa et D. Watanabe, *Acta Cryst.*, 7, n° 4, 1954, p. 377-378.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Technique non destructive pour l'étude des surfaces de cassure au microscope électronique.* Note de MM. **Edmond Mencarelli** et **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sur préempreinte au vernis nitrocellulosique utilisé en Microscopie optique est vaporisé un film de carbone qui est recueilli après dissolution du plastique. La méthode est non destructive et permet un repérage facile. Elle convient à tous les matériaux métalliques et à tous les faciès de cassure.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour étudier au microscope électronique les surfaces de cassure (microfractographie).

Celle qui utilise un film d'alumine préparé à partir d'une préempreinte en aluminium (1) est compliquée et ne convient pas à tous les cas. Une seconde fait intervenir une préempreinte plastique sur laquelle est déposé par vaporisation un film de carbone, recueilli ensuite après dissolution de son support. Les difficultés rencontrées tiennent alors aux propriétés du plastique très difficile à détacher lorsque sa résistance mécanique est faible (cas du Formvar) ou inapplicable aux surfaces très tourmentées s'il est trop rigide (cas du Plexiglas et du Rhodoïd).

Plus récemment la méthode bien connue de la double empreinte polystyrène-oxyde de silicium a été appliquée aux cassures (2), mais elle est longue, délicate et ne convient qu'aux petits spécimens.

La meilleure technique actuelle consiste à vaporiser directement le carbone sur la surface de la cassure (3). Elle n'est évidemment possible que pour des spécimens peu volumineux. De plus, le fait que le film de carbone doive être libéré, soit par polissage électrolytique, soit par dissolution chimique du métal support (4), n'est pas sans présenter des inconvénients : difficulté de repérage des fragments recueillis et surtout destruction de la surface originale.

La recherche d'une technique rigoureusement non destructive, c'est-à-dire permettant d'opérer sur les cassures de pièces volumineuses, et sans que leur surface soit perturbée, nous a conduit à reprendre l'ancienne méthode de la double empreinte plastique-carbone. Le vernis nitrocellulosique déjà utilisé en Microscopie optique (5) convient très bien comme produit de première empreinte, car il possède à l'état sec une résistance mécanique et une plasticité excellente. D'autre part, des essais préalables sur échantillons métallographiques ont prouvé que la fidélité des empreintes de carbone est du même ordre, qu'elles soient obtenues directement ou à partir de la réplique. Le mode opératoire est le suivant. La surface de la cassure sera d'abord nettoyée avec un vernis à base d'acétochlorure de polyvinyle fournissant un film qui se détache aisément entraînant les impuretés solides. Le vernis nitrocellulosique est ensuite étendu en deux couches sur la région choisie, la durée de séchage intermédiaire et final

étant suffisante (1 h 30 à 2 h) pour l'élimination totale du solvant. La pellicule sèche, d'épaisseur 0,5 à 0,6 mm, est détachée avec l'aiguille lancéolée et la pince brucelle. S'il s'agit d'une surface très tourmentée le

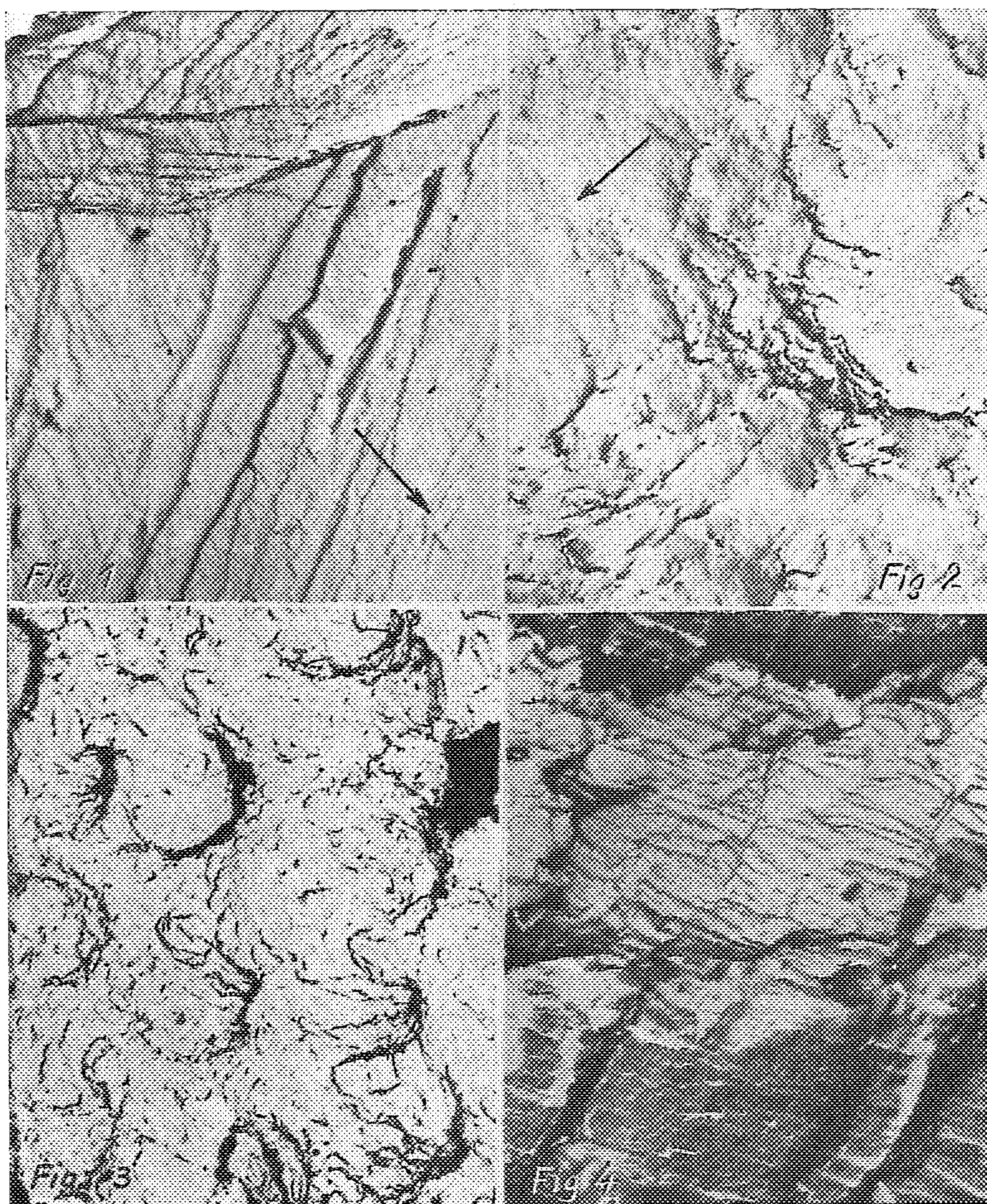


Fig. 1 (× 9 000).
Fig. 2 (× 4 000).

Acier extra-doux fragilisé. Microfractographies après ombrage à l'or.
Zones de clivage et de rupture ductile (les flèches indiquent le sens de propagation).

Fig. 3 (× 3 600). — Alliage Nimonic. Rupture par fluage.
Microfractographie après deux projections de carbone à 45°.

Fig. 4 (× 6 000). — Assemblage boulon-écrou en acier doux. Cassure de fatigue.
Microfractographie après ombrage à l'or montrant les lignes de propagation et les stries.

décollement est facilité par mouillage préalable au Teepol dilué, mais il faut alors laver très soigneusement la réplique et sécher aussitôt la cassure. Dans les cas les plus défavorables on obtient ainsi des fragments de pellicule continue mesurant au moins 8 à 10 mm², superficie largement suffisante. Le carbone est vaporisé ensuite de la manière habituelle, soit par deux projections à 45°, soit par une seule projection normale si la préempreinte a subi ombrage à l'or, ce qui est le cas le plus général.

Les fragments de la dimension voulue sont découpés en donnant à leur contour une forme dissymétrique permettant lorsqu'ils sont placés dans le microscope de repérer leur position exacte par rapport à l'original. Chaque morceau est collé côté carbone sur la grille-support avec du sirop de sucre ([6]). Le plastique est éliminé par dissolution dans un jet d'acétate d'isopropyle et le sirop de sucre dans l'eau distillée. Enfin le film de carbone est lavé à plusieurs reprises et séché. Les figures 1 et 2, proviennent de la surface de rupture à 0° d'une éprouvette de résilience en acier à 0,023 % C maintenu 1 h à 600° et refroidie lentement au four : température de transition + 30° C. Selon les endroits on rencontre des aspects de clivage, de rupture intergranulaire ou de rupture ductile.

La figure 3 correspond à une éprouvette en Nimonic 90 rompue par fluage à 800° sous 18 kg/mm². Sur la figure 4 montrant la cassure d'un assemblage en acier doux après $1{,}34.10^6$ cycles de traction cyclique entre 4,13 et 16,5 kg/mm², on observe bien les lignes de propagation et les stries régulièrement espacées qui leur sont perpendiculaires, typiques de la rupture par fatigue ([7]).

Les résultats analogues ont été obtenus sur une grande variété de matériaux (légers, cuivreux, etc.). La méthode est donc très générale et présente surtout l'avantage d'être rigoureusement non destructive.

([1]) J. Nutting et V. E. Cosslett, *Inst. of Metals Monograph*, n° 8, 1950, p. 57.

([2]) A. Revere et R. Jaccodine, Serial n° S. S. C. 74, Final Report of Project SR-122. National Acad. Sciences-National Res. Council, Washington, 23 janvier 1959.

([3]) J. Plateau, G. Henry et C. Crussard, *Rev. Univ. Mines*, 9e série, 12, 1956, p. 543.

([4]) G. Henry, J. Plateau et J. Philibert, *Comptes rendus*, 246, 1948, p. 2753.

([5]) A. Van Effenterre, P. A. Jacquet et E. Mencarelli, *Comptes rendus*, 242, 1946, p. 2355.

([6]) B. Genty, Communication privée.

([7]) J. Plateau, C. Crussard et coll., *Rev. Métallurgie*, 55, 1958, p. 679.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations cristallographiques entre l'austénite et la phase α d'écrouissage dans les aciers inoxydables instables.* Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **René Margerand**, présentée par M. Albert Portevin.

Dans deux Notes précédentes (¹), nous avons montré l'existence d'une relation d'orientation, entre l'austénite-mère d'un acier 18-8 à bas carbone et la phase α produite par compression. Poursuivant l'étude dans le cas d'une déformation d'étirage nous avons trouvé d'autres relations. Toutes sont en bon accord avec le modèle de Bain. Une théorie de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est proposée.

Dans la déformation d'étirage d'un acier 18-8 à bas carbone nous avons vérifié, comme dans la compression, que la phase α se forme dans une austénite déjà orientée, et en proportion croissante avec le taux d'écrouissage. Par diffraction des rayons X, nous avons trouvé, pour la phase γ, deux orientations privilégiées suivant des directions de type : $\langle 111 \rangle$ forte et $\langle 100 \rangle$ moyenne, et pour la phase α deux orientations suivant des directions de type : $\langle 210 \rangle$ forte et $\langle 110 \rangle$ moyenne. Ces résultats peuvent s'écrire symboliquement

$$\left.\begin{matrix}\langle 111 \rangle_\gamma \\ \langle 100 \rangle_\gamma\end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\begin{matrix}\langle 210 \rangle_\alpha \\ \langle 110 \rangle_\alpha\end{matrix}\right.$$

La relation n'est pas complètement définie, puisqu'on ne sait pas de laquelle des deux orientations $\langle 111 \rangle_\gamma$ ou $\langle 100 \rangle_\gamma$ provient l'une quelconque des deux orientations de la phase α. L'orientation d'étirage $\langle 210 \rangle$ n'est pas classique pour le fer α cubique centré; déjà suggérée par Neerfeld et Mathieu (²), elle est fortement contestée par d'autres auteurs (³). L'orientation d'étirage $\langle 100 \rangle$, qui est classique comme texture mineure pour le fer α, ne semble pas pouvoir être observée par cette méthode.

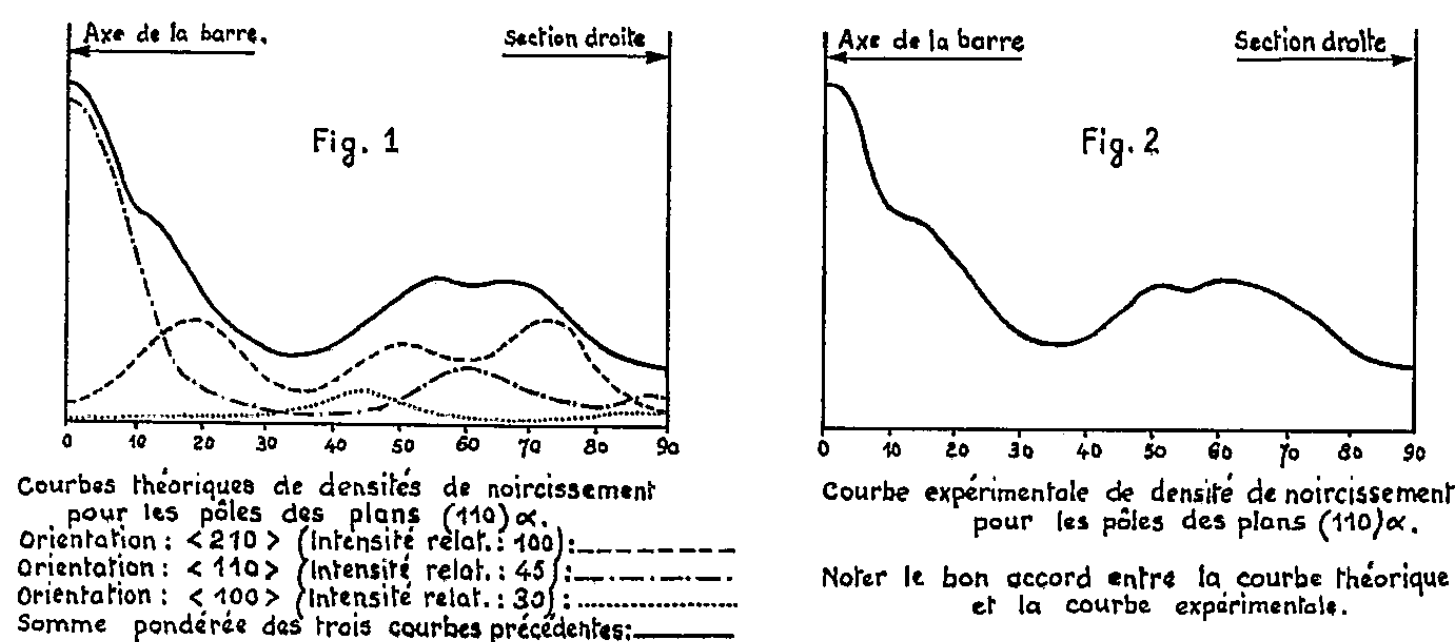
Pour éclaircir ces différents points, nous avons procédé à des expériences plus fines de diffraction par les rayons X : Une chambre photographique cylindrique, coaxiale au faisceau incident permet de faire une série de clichés successifs pour des positions variées de l'échantillon. La longueur d'onde λ_{K_α} du chrome est utilisée. L'échantillon, une aiguille à tête hémisphérique, est prélevé, non pas suivant l'axe de la barre comme il est usuel, mais perpendiculairement à cet axe, suivant un rayon. Dans ces conditions il est facile d'atteindre *tous les pôles* faisant avec l'axe d'étirage un angle compris entre 0 et 90°. La courbe expérimentale d'intensité en fonction de l'angle a été trouvée identique à la courbe obtenue en faisant la somme pondérée des courbes d'intensité théorique pour les textures $\langle 210 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ [en prenant pour les réflexions (hkl) les intensités relatives : 100 dans le cas de la texture $\langle 210 \rangle$, 45 pour $\langle 110 \rangle$ et 30 pour $\langle 100 \rangle$].

L'austénite se déforme par glissement suivant une direction de type $\langle 110 \rangle$ contenue dans un plan $\{111\}$ (⁴). Nous avons montré que

la phase α se forme en lamelles parallèles aux bandes d'austénite déformée, et que ces lamelles correspondent à une direction de type $\langle 111 \rangle$ dans un plan $\{ 110 \}$ (figures d'attaque faites dans un grain partiellement transformé). Donc une direction de type $\langle 110 \rangle_\gamma$ dans un plan $\{ 111 \}_\gamma$ est parallèle à une direction de type $\langle 111 \rangle_\alpha$ dans un plan $\{ 110 \}_\alpha$. Soit, par exemple

$$[\bar{1}01]_\gamma \; // \; [\bar{1}11]_\alpha$$
$$(111)_\gamma \; // \; (101)_\alpha$$

Tenant compte du fait qu'un atome du réseau γ doit, après la transformation, se trouver, dans le réseau α, entouré des mêmes atomes déjà ses voisins dans le réseau initial, nous pouvons conclure que le modèle



Courbes théoriques de densités de noircissement pour les pôles des plans $(110)\alpha$.
Orientation : <210> (Intensité relat. : 100) : – – – – – –
Orientation : <110> (Intensité relat. : 45) : –·–·–·–
Orientation : <100> (Intensité relat. : 30) : ··············
Somme pondérée des trois courbes précédentes : ———

Courbe expérimentale de densité de noircissement pour les pôles des plans $(110)\alpha$.

Noter le bon accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

de correspondance de Bain est tout à fait convenable et doit être utilisé. Ceci se traduit en notation matricielle par la relation

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_\gamma$$

déjà donnée par Frank, mais qui constitue ici une application non prévue de la théorie initiale. Cette équation permet de prévoir toutes les relations d'orientation obtenues et n'en ajoute pas d'autres. De plus, elle conduit à des intensités de texture calculées du même ordre de grandeur que celles trouvées expérimentalement. Enfin elle prévoit que :

a. l'orientation d'étirage $\langle 210 \rangle_\alpha$ provient exclusivement de $\langle 111 \rangle_\gamma$;

b. l'orientation d'étirage $\langle 100 \rangle_\gamma$ donne l'orientation $\langle 110 \rangle_\alpha$, et, moins fortement, l'orientation $\langle 100 \rangle_\alpha$, d'où la difficulté rencontrée pour mettre en évidence cette dernière.

Ainsi les relations d'orientation sont précisées pour l'étirage et nous écrivons symboliquement :

$$\langle 111 \rangle_\gamma \rightarrow \langle 210 \rangle_\alpha$$

$$\langle 100 \rangle_\gamma \begin{matrix} \nearrow \langle 110 \rangle_\alpha \\ \searrow \langle 100 \rangle_\alpha \end{matrix}$$

La déformation de la phase γ par glissement suivant des directions $\langle 110 \rangle$ dans des plans du type $\{111\}$ est produite par les mouvements des dislocations dans le cristal. Or une dislocation de vecteur de Burgers [110] se décompose facilement en deux dislocations imparfaites formées par paires dans le plan $(\bar{1}11)$ par exemple, suivant l'équation :

$$\frac{a}{2}[110] = \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[12\bar{1}] \quad (^6).$$

Ces dislocations imparfaites nécessitent une grande énergie pour être traversées par un glissement sécant : elles sont en partie responsables du durcissement produit par l'écrouissage. La multiplication de ces dislocations imparfaites est responsable de la transformation $\gamma \to \alpha$ par le mécanisme suivant : il tend à se créer un interface de basse énergie mais qui n'est pas parallèle au plan d'énergie la plus basse; car aucun mouvement ne serait possible suivant la direction de sa normale, compte tenu de la grande énergie nécessaire pour ce mouvement. L'interface a donc une structure en escalier, les marches étant formées de plans de basse énergie, chaque degré se déplace facilement le long de l'interface de basse énergie, qui peut alors se mouvoir progressivement. Ces degrés, dont le rôle est analogue à celui des dislocations usuelles, ont été appelés dislocations de transformation (7) dans le cas de la martensite thermique.

La phase α obtenue est très chargée en imperfections qui, à la température ambiante, subsistent, d'où l'aspect présenté par la phase α en lamelles de structure plus ou moins perturbée (2). On peut supprimer, en grande partie, ces imperfections par un traitement thermique : un revenu de 20 h à 500°C fait disparaître la structure striée de la phase α, sans pour autant provoquer le revenu et la transformation inverse $\alpha \to \gamma$, celle-ci se produisant seulement vers 610°C.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1774 et 246, 1958, p. 3238.

(2) H. Neerfeld et K. Mathieu, *Arch. Eisenhuttenwesen*, 20, 1949, p. 68-73.

(3) K. W. Andrews, *J. Iron and Steel Institute*, 184, 1956, p. 274.

(4) M. R. Pickus et C. M. Mathewson, *J. Inst. Metals*, 64, 1939, p. 237.

(5) G. Kurdjumow et G. Sachs, *Z. Physik*, 64, 1930, p. 325.

(6) *Mitt. deut. Materialprüfungsanstalt*, 13, 1930, p. 151; R. D. Heidenreich et W. Shockley, *Report of a Conference on the strength of Solids* (Université de Bristol), Physical Society, Londres, 1948, p. 57-75.

(7) H. Susuki, *Sc. Rep. Research Inst.*, Tohoku University, (A), 6, 1954, p. 30.

RADIOCHIMIE. — *Oxydation de l'eau pure par les rayons X à l'air, dans des tubes de faible contenance et de faible section.* Note (*) de MM. **Habibollah Izadian** et **Pierre Mergault**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons décrit dans une Note antérieure [1] une méthode de dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium en milieu sulfurique, méthode qui présente l'avantage d'être rapide, et de pouvoir descendre à une limite de sensibilité de 0,1 γ H_2O_2 par centimètre cube, pour une prise d'essai de 1 cm^3 (l'erreur est alors, dans ce cas limite, de 100 %). Nous décrirons maintenant des études de rendement en eau oxygénée dans l'eau pure irradiée à l'air. Le dispositif expérimental avait été décrit dans la Note rappelée ci-dessus. Les irradiations sont faites au moyen d'un tube démontable à lentilles électrostatiques fabriqué d'après un brevet C.N.R.S.-Mihaïlovitch-Rimsky, avec une anticathode de cuivre, alimenté sous 40 kV pour un débit de 2,5 mA (rayonnement non filtré). L'alimentation du tube à rayons X est d'une stabilité telle que, l'erreur due à l'instabilité de l'alimentation est inférieure aux erreurs de dosage.

Les tubes contenant l'eau à irradier sont des tubes en pyrex, de 8 mm de diamètre intérieur et, la section restant la même pour tous les tubes, c'est leur longueur qui varie avec leur contenance. Nous avons étudié l'oxydation de l'eau dans des tubes de contenances : 1, 1,05, 1,1, 1,2, et 1,5 ml. Pour chaque tube, nous avons établi des courbes de rendement en eau oxygénée en fonction du temps d'irradiation, c'est-à-dire en fonction de la dose de rayonnement reçue par l'eau pure. Pour obtenir chaque point de ces courbes, on procède de la façon suivante : on remplit un tube d'eau pure bidistillée, et on l'irradie pendant un temps fixé d'avance; quand ce temps est écoulé, on coupe le courant d'alimentation de l'installation, on dégage le tube de son support et l'on fait aussitôt le dosage de l'eau oxygénée formée : cela ne nécessite que 5 mn environ après la fin de l'irradiation. L'expérience est répétée plusieurs fois (2 à 5) pour chaque point et chaque tube.

Les résultats concernant les tubes ci-dessus décrits, sont reportés sur deux graphiques qui font mieux ressortir les particularités de ces expériences.

1. Le premier graphique est tracé en portant en abscisses les temps totaux d'irradiation pour chaque tube, et, en ordonnées, les quantités totales d'eau oxygénée formée dans le tube considéré pendant le temps d'irradiation correspondant. En abscisse, on a donc une quantité proportionnelle à la dose de rayonnement reçue. On constate sur ce graphique (*fig.* 1) que les courbes obtenues se composent de trois segments de droite. Les segments où la quantité d'eau oxygénée formée dans un tube varie avec la dose de rayonnement reçue par l'eau, sont communs à tous les

tubes. Cela veut dire que la quantité totale d'eau oxygénée formée dans un tube est indépendante de la contenance de ce tube, et nous rappellerons à ce propos, qu'un des facteurs communs à tous ces tubes est leur section. On a dû porter ainsi deux segments de droite qui se coupent en un point A : la partie OA est représentée en trait discontinu, car cette partie correspond à l'erreur de dosage la plus grande. La deuxième partie, commune à tous les tubes, c'est-à-dire le segment AB, montre que le rendement en eau oxygénée reste linéaire mais non proportionnel à la dose de rayonnement

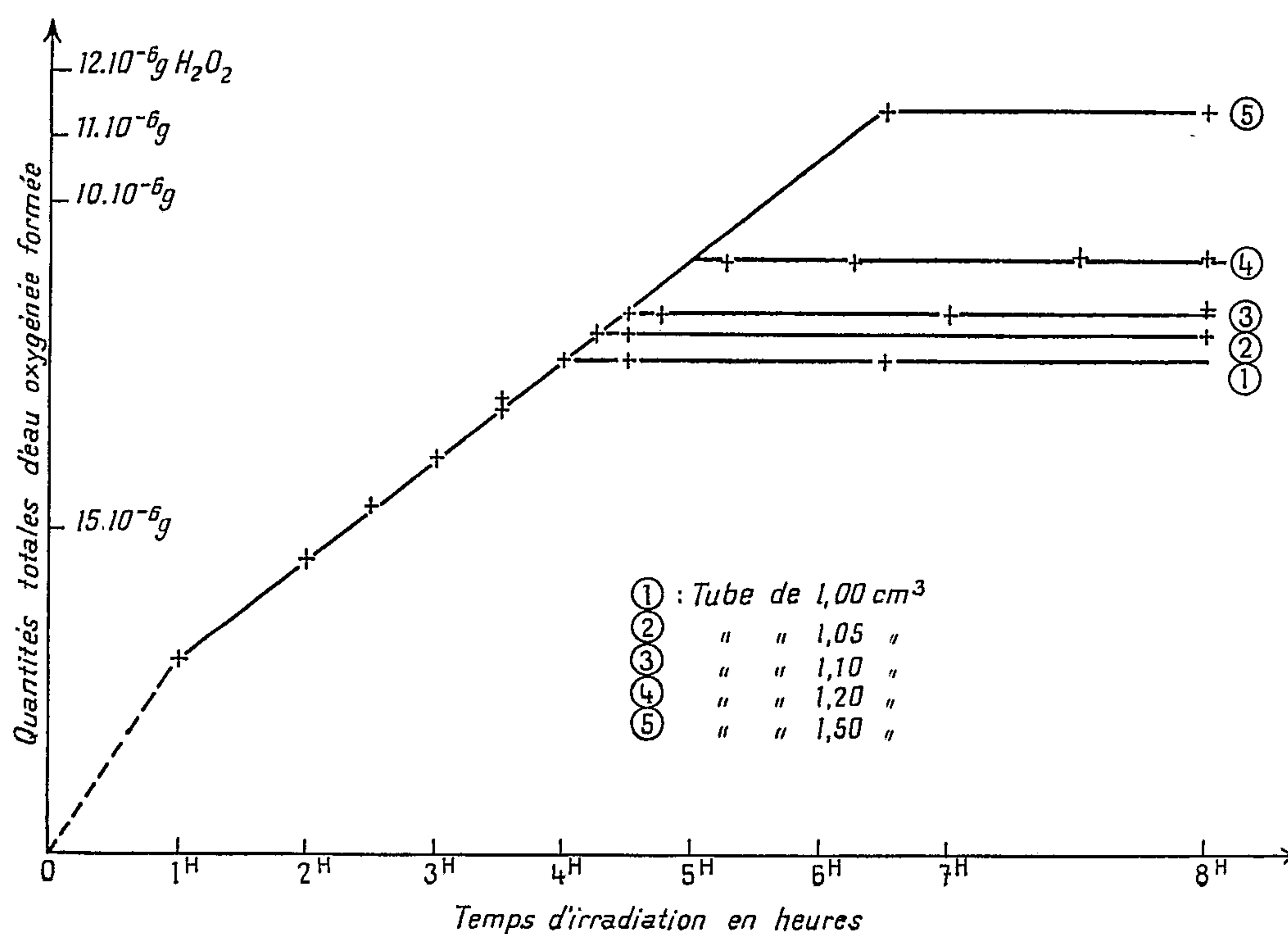


Fig. 1.

reçue, puisque la droite AB ne passe pas par l'origine. Enfin la troisième partie d'une courbe est une horizontale, correspondant à un palier de formation de l'eau oxygénée. La quantité totale d'eau oxygénée formée reste indépendante de la dose de rayonnement reçue, mais elle est fonction de la contenance du tube.

2. Le deuxième graphique (*fig.* 2) se déduit du premier en portant en ordonnées, au lieu des quantités totales d'eau oxygénée obtenues, les concentrations d'eau oxygénée dans chaque tube. On voit cette fois les parties communes OAB du premier graphique qui se différencient pour chacun des tubes. Par contre, les paliers qui étaient différents pour les différents tubes se superposent. La concentration limite en eau oxygénée dans chaque tube d'expérience est indépendante de la contenance de ce tube.

Nous avons fait figurer sur chaque graphique, des points anguleux,

soit A et B par exemple sur le premier graphique. Cela est valable dans la limite de précision de nos expériences : nous avons étudié les voisinages de ces points en faisant varier les temps d'irradiation de un quart d'heure de part et d'autre de ces points anguleux et nous n'avons pas pu trouver de point qui soit en dehors des tronçons de droite.

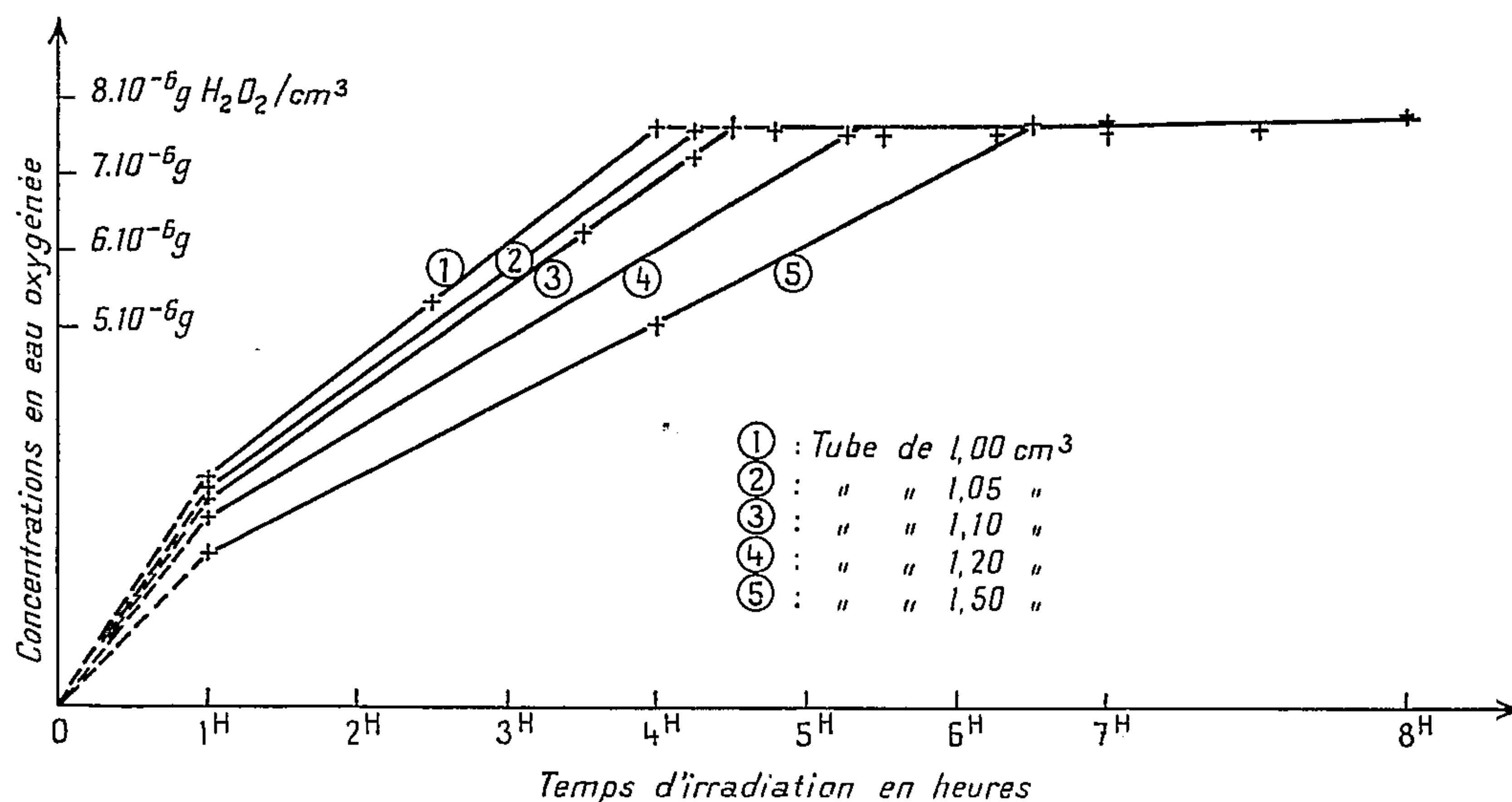


Fig. 2.

En conclusion, nous avons établi que, dans un premier stade, l'oxydation de l'eau irradiée aux rayons X en présence d'air est, pour des temps d'irradiation égaux, et tant que la concentration en eau oxygénée n'atteint pas une valeur limite, indépendante de la contenance du tube. Dans un deuxième stade, on atteint un palier de formation de l'eau oxygénée : cette fois la concentration en eau oxygénée est indépendante de la contenance du tube, et aussi du temps d'irradiation.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(*Laboratoire de Physique Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la substitution des cations dans le réseau de la fluorapatite.* Note (*) de MM. **Ali-Naghi Akhavan Niaki** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il existe une importante lacune de miscibilité, à 1050°, dans le système fluorapatite calcique-fluorapatite barytique : cette lacune est comprise entre 6 et 64 % d'atomes de baryum. On observe, d'autre part, une relation linéaire entre les paramètres *a* des fluorapatites alcalino-terreuses et les rayons des cations qu'elles contiennent. Les paramètres *c* varient de façon plus complexe.

On sait que le réseau cristallin de la fluorapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, peut supporter de nombreuses substitutions.

Dans une Note précédente [1] l'un de nous a montré qu'il est possible d'y remplacer tout le calcium par du strontium ou du baryum : il existe une miscibilité totale entre les fluorapatites calcique et strontique d'une part, et les fluorapatites strontique et barytique d'autre part. Nous exposons dans cette Note l'étude du système fluorapatite calcique-fluorapatite barytique.

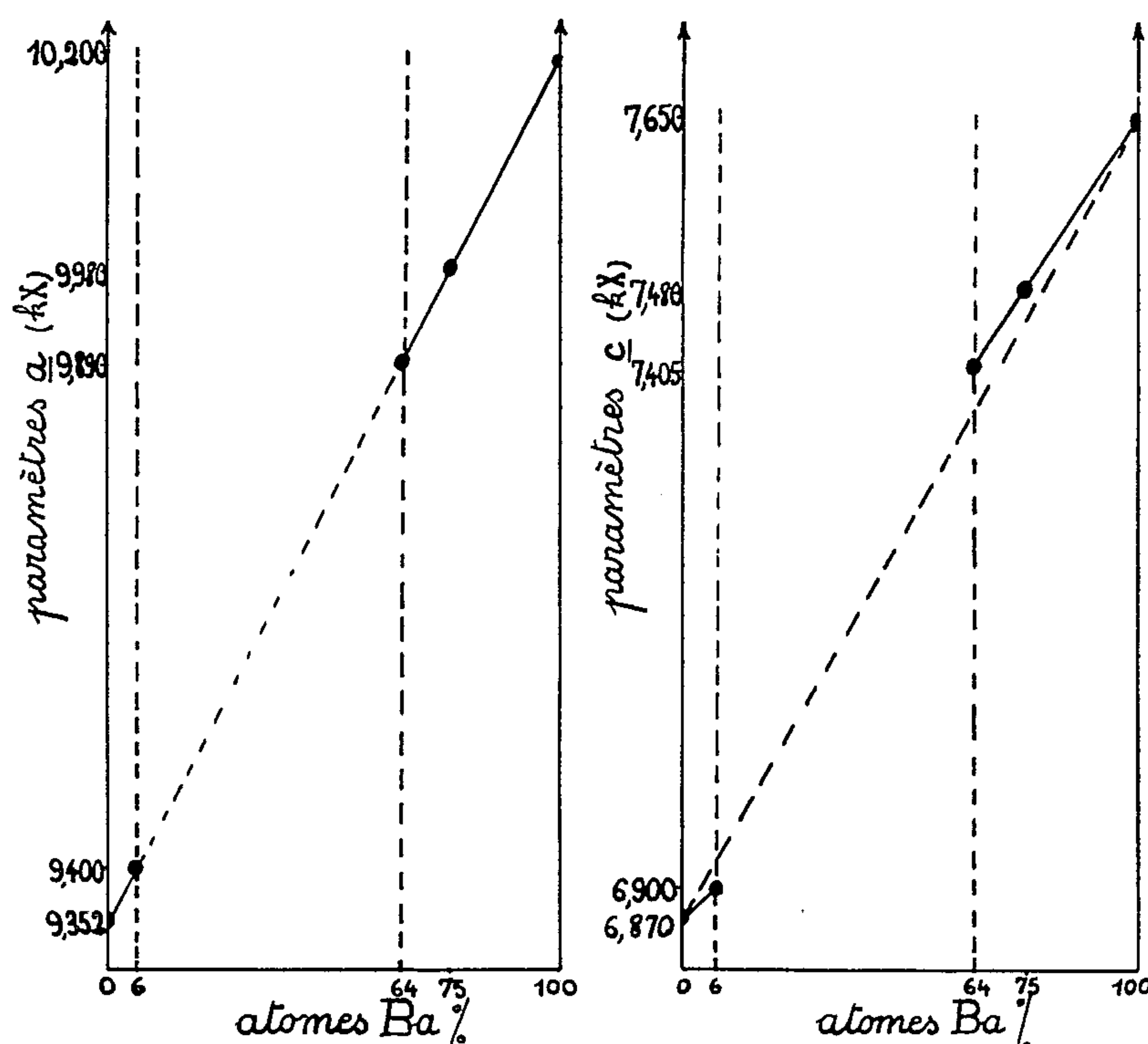


Fig. 1. — Variation des paramètres *a* et *c* de l'apatite par suite de la substitution du calcium par le baryum.

Nous avons étudié ce dernier système en chauffant à 1050° des mélanges des deux constituants, en proportions variables. Nous avons caractérisé

les composés formés à l'aide de leurs diagrammes de rayons X.

Nous avons observé que le système fluorapatite calcique-fluorapatite barytique présente une zone de non-miscibilité comprise entre 6 et 64 % d'atomes de baryum. Dans la zone de miscibilité riche en baryum, les paramètres cristallographiques des solutions solides varient linéairement en fonction de leurs compositions. On voit, en outre, sur la figure 1, que le paramètre a de la maille hexagonale de l'apatite suit *la même loi linéaire* des deux côtés du domaine biphasé. Au contraire, le paramètre c varie

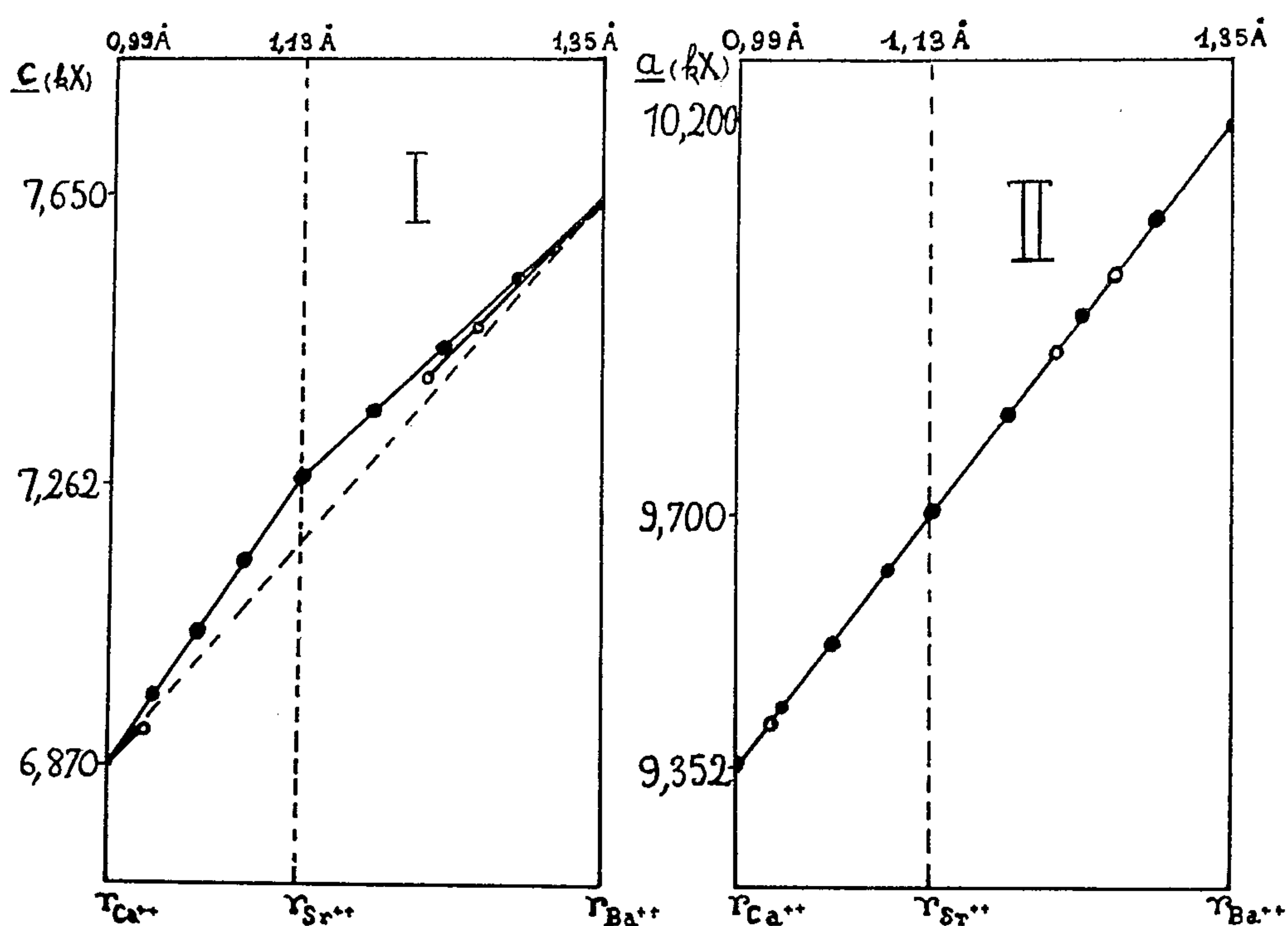


Fig. 2. — Variation des paramètres c et a des fluorapatites calco-strontique, strontio-barytique et calco-barytique en fonction du rayon des ions alcalino-terreux.

● Fluorapatites mixtes Ca-Sr et Sr-Ba;
○ Fluorapatites mixtes Ca-Ba.

suivant *deux lois différentes* de part et d'autre de ce domaine. Ce comportement anisotrope de la maille de l'apatite peut être précisé à l'aide de l'ensemble de nos résultats relatifs à la substitution des cations alcalino-terreux.

Si l'on compare en effet les dimensions des mailles des fluorapatites calcique, strontique et barytique, on constate que leurs paramètres a sont proportionnels aux rayons des cations qu'elles renferment (*fig.* 2, courbe II). Au contraire, leurs paramètres c ne suivent pas cette relation simple (*fig.* 2, courbe I).

On peut confirmer ces résultats par l'étude des solutions solides : il est en effet possible de définir, pour chaque solution solide, un « rayon ionique

moyen » r des cations, donné par la formule

$$r = \frac{(A^{++})\, r_{A^{++}} + (B^{++})\, r_{B^{++}}}{(A^{++}) + (B^{++})},$$

(A^{++}), concentration en ions A^{++} dans la solution solide;
(B^{++}), concentration en ions B^{++} dans la solution solide;
$r_{A^{++}}$, $r_{B^{++}}$, rayons des ions A^{++} et B^{++}.

Cette relation permet d'assimiler le réseau de la solution solide à celui d'une apatite contenant un seul cation de rayon r. On trouve également, de cette façon, une relation linéaire entre les paramètres a des solutions solides, et les rayons r. Au contraire, les paramètres c ne suivent pas cette loi (*fig.* 2).

Ces résultats peuvent être interprétés en considérant que le réseau des apatites se comporte, parallèlement au plan de base, comme un assemblage d'éléments indéformables : les dimensions de la maille varient en effet, dans ce cas, proportionnellement à celles des éléments qui la constituent. Au contraire, perpendiculairement à ce plan, les phénomènes sont plus complexes.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) A. N. AKHAVAN NIAKI et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1556.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le 7.7-diméthylcholestérol.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia, Marc Julia** et **Michael Davis**, présentée par M. Marcel Delépine.

La 3.5-cyclocholestan 6-one est facilement alcoylée en dérivé 7.7-diméthylé. Par réduction, on obtient l'alcool correspondant qui, transposé en milieu acide, conduit au 7.7-diméthylcholestérol.

Trois groupes [1] ont récemment annoncé la synthèse de 7-monométhylstéroïdes. Comme nous avions étudié la préparation de 7-méthylstéroïdes par une méthode différente, la présente Note expose brièvement quelques-uns de nos résultats.

La transposition *i*-stérol est un exemple de la transformation homo-allylique étudiée dans nos laboratoires depuis plusieurs années [2]. Il nous avait semblé que la méthylation d'un 6-céto 3.5-cyclostéroïde pouvait être une méthode simple pour introduire un ou deux groupes méthyle sur le carbone 7. Comme modèle, nous avons utilisé la 3.5-cyclocholestan 6-one (I) aisément accessible. Une méthode de méthylation par l'iodure de méthyle et l'amidure de sodium dans le toluène, recommandée pour la méthylcyclopropylcétone [3], et appliquée à la cétone (I) fut sans succès. L'emploi de l'iodure de méthyle et du tertiobutylate de potassium en excès modéré est connu pour diméthyler facilement la Δ^5- ou la Δ^4-cholestèn 3-one au carbone 4 [4]. Appliquée à la cétone (I), cette méthode donna un mélange difficile à séparer et contenant beaucoup de produit de départ. Cependant, en opérant dans les conditions recommandées par Woodward et col. [4] pour les cétones difficiles à méthyler, c'est-à-dire avec un très grand excès (50-60 moles) d'iodure de méthyle et de tertiobutylate de potassium, il est facile d'obtenir avec un rendement de 63 % la 7.7-diméthyl 3.5-cyclocholestan 6-one (II), F 149-151°, $C_{29}H_{48}O$ (trouvé %, C 84,1; H 11,5; calculé %, C 84,4; H 11,7), $[\alpha]_D + 69°$ ($CHCl_3$); oxime, F 172°, $C_{29}H_{49}ON$ (trouvé %, N 3,5; calculé %, N 3,3). La chromatographie des eaux-mères de (II) donne encore de la cétone diméthylée (II), éluée à la fin, alors qu'en tête on obtient une petite quantité d'un composé qui est probablement la 7β-méthyl 3.5-cyclocholestan 6-one (V) : l'isomère le plus stable avec le groupe méthyle équatorial [5], F 104-106°, $C_{28}H_{46}O$ (trouvé %, C 84,5; H 11,8; calculé %, C 84,35; H 11,6), $[\alpha]_D + 85°$ ($CHCl_3$), et dont l'étude est en cours.

La réduction par l'hydrure mixte de lithium-aluminium des cétones non encombrées conduit normalement aux alcools équatoriaux et c'est le cas pour la 3.5-cyclocholestan 6-one [6]. Mais il est difficile d'apprécier l'encombrement stérique de la diméthylcyclocholestanone qui donne facilement une oxime. En réduisant la cétone diméthylée (II) par $LiAlH_4$, on obtient le 7.7-diméthyl 3.5-cyclocholestan 6ξ-ol (III) refusant de

cristalliser et de donner aucun acétate, benzoate, *p*-phénylazobenzoate ou toluène-sulfonate cristallin. Yaddad et Summers (7) ont signalé que le 4.4-diméthyl 3.5-cyclocholestan 6β-ol ne donnait pas d'acétate. La transposition en milieu acide du carbinol (III) brut conduit au 7.7-diméthylcholestérol (IV, R = H) [rendement de (II) à (IV) : 84 %], F 120-122°, $C_{29}H_{50}O$ (trouvé %, C 83,8; H 12,2; calculé %, C 84,0; H 12,2), $[\alpha]_D$ —97° ($CHCl_3$); acétate (IV, R = CH_3CO), F 86,5-87°,5, $C_{31}H_{52}O_2$ (trouvé %, C 81,7; H 11,5; calculé %, C 81,5; H 11,5); benzoate (IV, R = C_6H_5CO), F 162°, $C_{36}H_{54}O_2$ (trouvé %, C 83,2; H 10,4; calculé %, C 83,3; H 10,5). Le 7.7-diméthylcholestérol en solution dans l'acétone est oxydé par le

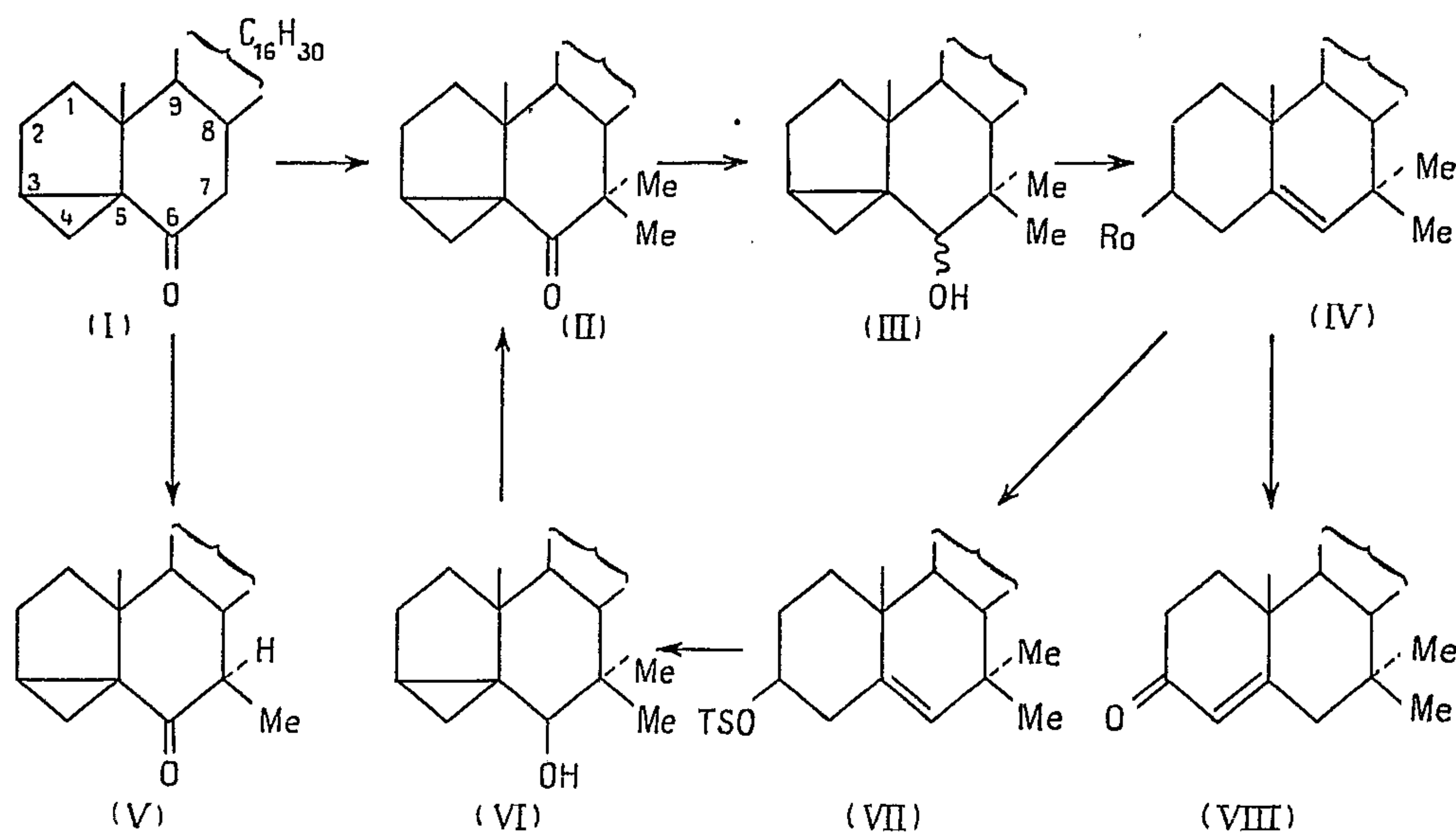


Fig. 1.

trioxyde de chrome dans l'acide sulfurique (8) en 7.7-diméthylcholest-4-èn 3-one (VIII), F 72-73°, $C_{29}H_{48}O$ (trouvé %, C 84,1; H 11,6; calculé %, C 84,4; H 11,7), $[\alpha]_D$ + 91° ($CHCl_3$), λ_{max}^{EtOH} 244 mμ (log ε = 4,23); oxime, F 158-160°, $C_{29}H_{49}ON$ (trouvé %, N 3,4; calculé %, N 3,3).

Il était intéressant d'essayer la transposition *i*-stérol dans l'autre direction, car la solvolyse en milieu tamponné des 3 β-tosyloxy Δ^5-stéroïdes est connue pour donner les 6 β-hydroxy 3.5-cyclostéroïdes (6). Le *p*-toluène-sulfonate du 7.7-diméthylcholestérol (VII), F 140°, $C_{36}H_{56}O_3S$ (trouvé %, après séchage à 56° sous grand vide, C 75,3; H 9,8; calculé %, C 76,0; H 9,9; en séchant à 100°, le produit se décompose) est solvolysé par l'acétate de potassium dans l'acétone aqueuse (6) et conduit au 7.7-diméthyl 3.5-cyclocholestan 6 β-ol (VI) qui refusa de cristalliser. Mais sa structure fut confirmée par oxydation à l'aide du trioxyde de chrome dans la pyridine en cétone, F 148-150°, identique à la 7.7-diméthyl 3.5-cyclocholestan 6-one obtenue plus haut.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) J. A. Zderic, H. Carpio et H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 432; C. H. Robinson, O. Gnoj, W. Charney, M. L. Gilmore et E. P. Oliveto, *ibid.*, p. 408; C. H. Robinson, O. Gnoj et E. P. Oliveto, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 121; J. C. Babcock et J. A. Campbell, U. S. Patent 2.838.534, 1958.

(2) M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246; S. Julia, M. Julia et Chanh Huynh, *ibid.*, 246, 1958, p. 3464; M. Julia, S. Julia et R. Guégan, *ibid.*, 248, 1959, p. 820.

(3) S. C. Bunce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6616.

(4) R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives et R. B. Kelly, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1131.

(5) Par analogie avec les 2- et 4-monométhylstéroïdes; J. L. Beton, T. G. Halsall, E. R. H. Jones et P. C. Philipps, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 753; Y. Mazur et F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5220.

(6) E. M. Kosower et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4347.

(7) Y. M. Y. Yaddad et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 769.

(8) C. Djerassi, R. R. Engle et A. Bowers, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1547.

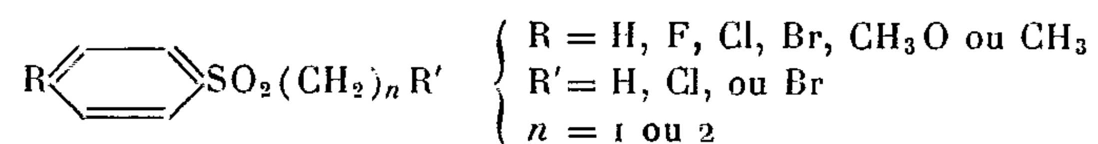
(*École Nationale supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques sulfones mixtes aromatiques-aliphatiques douées de propriétés anticonvulsivantes.* Note (*) de Mme **Germaine Thuillier**, MM. **Paul Rumpf**, **Jacques Leyrie** et **Jean Thuillier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quelques sulfones aromatiques-aliphatiques ont été préparées et étudiées pharmacologiquement. La présence d'un brome, d'un chlore ou mieux encore, d'un fluor en *para* sur le noyau aromatique exalte l'activité anticonvulsivante.

Par analogie avec la phénothiazine, insecticide connu dont certains dérivés sont actifs sur le système nerveux central, nous avons étudié quelques sulfones qui, outre leurs propriétés insecticides, se sont révélées douées d'une activité anticonvulsivante puissante.

Ces sulfones aromatiques-aliphatiques ont la formule générale suivante :



On trouvera dans le tableau I la liste des sulfones préparées et leurs points de fusion. Les premiers termes de cette série (de 2 à 8) avaient été préparés et étudiés comme insecticides par P. Barbier, P. Rumpf et A. Mutterel ([1]). Nous avons préparé ultérieurement les autres termes (1 et de 9 à 12), en traitant les sels de sodium des acides sulfiniques correspondants, soit par le sulfate de méthyle en milieu aqueux, soit par l'iodure d'éthyle dans l'alcool absolu.

Les acides sulfiniques ont été obtenus par chlorosulfonation de dérivés monosubstitués du benzène en sulfochlorures qui ont été réduits ensuite par le sulfite de sodium.

L'acide *p*-fluorophénylsulfinique a été préparé par fixation d'une molécule d'anhydride sulfureux sur une molécule de fluorobenzène dans le sulfure de carbone saturé d'acide chlorhydrique en présence de chlorure d'aluminium.

Étude de l'activité anticonvulsivante. — L'activité anticonvulsivante des sulfones a été étudiée par mesure de la protection qu'elles confèrent à des rats soumis à un choc électrique d'une durée de 1 s. Le courant choisi est rectangulaire; sa fréquence est de 80 imp/s et son intensité de 30 mA.

Des rats normaux recevant un tel courant présentent des crises convulsives avec phase extensive tonique, puis clonique, suivie d'une phase comateuse d'une durée de 1 à 2 mn environ.

On considère que l'animal est protégé complètement lorsque l'excitation électrique ne provoque qu'une brève secousse limitée au temps de passage du courant. Les rats sont tous éprouvés la veille des expériences et les animaux qui ne présentent pas de crise tonico-clonique complète sont éliminés.

Les sulfones, solubilisées dans un mélange tween-eau (40 % de « tween 80 ») ont été administrées *per os* au moyen d'une sonde, 2 h avant les chocs électriques.

En plus de l'activité anticonvulsivante immédiatement constatée, on a évalué la durée de cette activité pour une seule dose, en testant les animaux une deuxième fois, 6 h après le premier électrochoc.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Produits.	F (°C).	D. L. 50 per os (g/kg souris) (g).	Protection avec 200 mg/kg per os. Après 2 h.	Après 6 h.	Protection avec 150 mg/kg per os. Après 2 h.	Après 6 h.
1. $C_6H_5-SO_2-CH_3$ Phénylméthylsulfone	88	4	+	o	o	o
2. $C_6H_5-SO_2-CH_2-Cl$ Phénylchlorométhylsulfone	52	1-2	o	o	o	o
3. $Cl-C_6H_4-SO_2CH_3$ *p*-chlorophénylméthylsulfone	97	2	++	++	++	+
4. $Cl-C_6H_4-SO_2-CH_2-Cl$ *p*-chlorophénylchlorométhylsulfone	120	3-4	o	o	o	o
5. $Cl-C_6H_4-SO_2-CH_2-Br$ *p*-chlorophénylbromométhylsulfone	125	4	o	o	o	o
6. $H_3CO-C_6H_4-SO_2-CH_2Br$ *p*-méthoxyphénylbromométhylsulfone	80	0,5	o	o	o	o
7. $H_3CO-C_6H_4-SO_2-CH_2Cl$ *p*-méthoxyphénylchlorométhylsulfone	76	4	o	o	o	o
8. $F-C_6H_4-SO_2-CH_2Br$ *p*-fluorophénylbromométhylsulfone	88	3	o	o	o	o
9. $C_6H_5-SO_2-C_2H_5$ phényléthylsulfone	42	1-2	+++	o	+++	o
10. $Cl-C_6H_4-SO_2-C_2H_5$ *p*-chlorophényléthylsulfone	43	1	+++	++	+++	+
11. $Br-C_6H_4-SO_2-C_2H_5$ *p*-bromophényléthylsulfone	67	1-2	+++	+	+	o
12. $F-C_6H_4-SO_2-C_2H_5$ *p*-fluorophényléthylsulfone	41	2,5	+++	++	+++	++
13. $CH_3-C_6H_4-SO_2-C_2H_5$ *p*-méthylphényléthylsulfone	55	4	o	o	o	o

Les signes :

+++ représentent les protections complètes;
++ les protections partielles;
+ crise atténuée;
o pas de protection.

L'examen de ce tableau permet de dégager les constatations suivantes :

1° L'activité anticonvulsivante apparaît chez les phénylméthylsulfones et phényléthylsulfones non substituées sur le radical aliphatique.

2° Cette propriété anticonvulsivante est exaltée par la fixation d'un halogène en position *para* sur le cycle. Le fluor est nettement plus favorable que les autres halogènes.

3° La substitution sur le cycle en cette position par le groupement méthyle conduit à un produit inactif.

Discussion. — La phényléthylsulfone avait été antérieurement reconnue douée de propriétés anticonvulsivantes [2]. Les phénylalcoylsulfones halogénées sur le noyau aromatique présentent une activité anticonvulsivante supérieure et plus durable pour la même dose.

Administrée au rat *per os* à la dose de 150 mg/kg, la *p*-fluorophényléthylsulfone protège l'animal pendant plus de 6 h contre la crise électrique.

En plus de son activité anticonvulsivante, ce produit présente une activité dépressive centrale qu'on peut mettre en évidence par la potentialisation du sommeil barbiturique.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) P. Barbier, P. Rumpf, A. Mutterel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, p. 1005-1015.
(2) H. Merritt, T. Putnam et W. C. Bywates, *Arch. Neurol. Psych.*, 1945, p. 319-322.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Laboratoire de Biologie, Clinique des Maladies mentales, Hôpital Sainte-Anne, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption ultraviolette des nitriles α-β-éthyléniques.* Note (*) de M. **René Heilmann** et Mme **Jane-Marie Bonnier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont pu dégager d'importantes relations entre la structure des nitriles éthyléniques substitués et leur spectre ultraviolet. Une interprétation électronique des résultats a été possible.

Les différents nitriles ont été obtenus, en utilisant deux méthodes générales : la condensation de l'acide cyanacétique sur les composés carbonylés [1] et la déshydratation des cyanhydrines des composés carbonylés [2].

Les diverses formes stériques possibles des nitriles α-β et β-γ-éthyléniques obtenues au cours des différentes préparations ont été séparées par distillation analytique dans une colonne Podbielniak.

Les mesures ultraviolettes ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman DU », équipé d'un photomultiplicateur d'électrons. Les cuves utilisées étaient en silice. Les solutions de nitriles ont été faites en utilisant l'alcool à 96° comme solvant.

Étudiant l'absorption dans l'ultraviolet des nitriles α-β-éthyléniques substitués [3] nous avons pu, d'une part, énoncer une règle d'absorption en fonction du nombre de substitutions [4] et, d'autre part, mettre en évidence l'importance de la structure sur la position du maximum d'absorption.

Ayant préparé des composés différant uniquement par la position en α ou en β d'un ou de plusieurs radicaux alcoyles, nous avons comparé leur maximum d'absorption. Nos résultats peuvent se résumer de la façon suivante. Les valeurs $\Delta\lambda_R$ et ΔE_R sont calculées pour chaque composé, par rapport au nitrile de base, l'acrylonitrile, en affectant chacun d'eux de l'indice α ou β, selon le mode de substitution envisagée.

Nitriles monosubstitués. — $\Delta\lambda_{R_\alpha}$ varie de 10 à 20 Å; $\Delta\lambda_{R_\beta}$ varie de 20 à 40 Å.

D'une façon générale, la différence pour un même radical R est

$$\Delta\lambda_{R_\beta} - \Delta\lambda_{R_\alpha} = 10 \text{ Å};$$

exception faite pour un radical alcoyle ramifié.

Les variations d'intensité augmentent avec l'importance du radical alcoyle. D'une façon générale, on a $\Delta E_{R_\beta} < \Delta E_{R_\alpha}$.

Nitriles disubstitués. — Dans ce cas $\Delta\lambda_{R_{\alpha\beta}}$ varie de 50 à 70 Å et $\Delta\lambda_{R_{\beta\beta}}$ varie de 90 à 100 Å.

Quelle que soit la valeur des deux radicaux alcoyles, identiques ou de condensation en carbone différente, à chaînes droites, cycliques ou ramifiées, la différence est $\Delta\lambda_{R_{\beta\beta}} - \Delta\lambda_{R_{\alpha\beta}} = 40$ Å.

On constate que, pour chaque catégorie de substitution αβ ou ββ, le

déplacement bathochrome croît au fur et à mesure que la condensation en carbone du radical alcoyle augmente.

Pour deux substitutions identiques on a

$$\Delta E_{\alpha\beta} > \Delta E_{\beta\beta}.$$

Nitriles trisubstitués. — Le déplacement du maximum d'absorption est important. $\Delta\lambda_{R_{\alpha\beta\beta}}$: de l'ordre de 120 Å. Quant à l'effet hyperchrome, il est lui aussi plus important. $\Delta E_{R_{\alpha\beta\beta}}$ varie de 10 000 à 12 000.

Interprétation électronique. — Les déplacements bathochromes peuvent s'expliquer en faisant intervenir le concept de l'hyperconjugaison ([5]) et de l'effet inductif des radicaux alcoyles ([6]).

En effet, on constate : chaque fois que l'effet bathochrome est important, l'hyperconjugaison dominante est dans le même sens que la résonance normale et semble exalter celle-ci (cas des nitriles monosubstitués en β, disubstitués en ββ et trisubstitués en αββ). Par contre, dans tous les cas où l'hyperconjugaison dominante s'oppose à la résonance normale, l'effet bathochrome est amoindri (cas des nitriles monosubstitués en α et disubstitués en αβ).

L'effet inductif des groupes alcoyles est aussi différent selon que le substituant est en α ou en β. En position β, tout se ramène à une extension du système conjugué, avec l'effet bathochrome prévisible. En position α, au contraire, il ne se produit aucune extension du système conjugué.

Il est à remarquer que les substituants en β occasionnent des déplacements $\Delta\lambda_{R_\beta}$ et ΔE_{R_β} dont l'importance progresse dans l'ordre



$$C_2H_5 < C_3H_7 < C_6H_{13} < t\text{-butyl}.$$

Il est probable, en fait, que ces deux phénomènes — hyperconjugaison et effet inductif — se superposent et contribuent ensemble aux effets spectraux. Un article ultérieur développera ces diverses considérations.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2139 et 1932, p. 443.

(2) BRAUDE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 332.

(3) J.-M. BONNIER, *Thèse*, Grenoble, 1958.

(4) R. HEILMANN, J.-M. BONNIER et G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1787.

(5) BAKER, *Hyperconjugation*, Clarendon Press Oxford, 1952.

(6) INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, chap. II, Bell and Sons Ltd, London, 1953.

(*Faculté des Sciences, Grenoble.*)

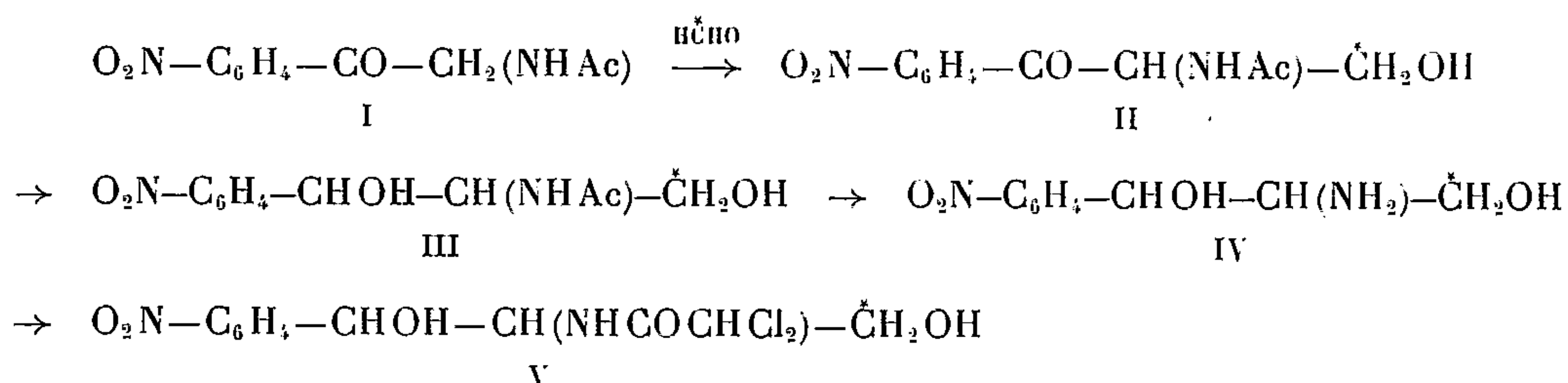
CHIMIE ORGANIQUE. — *L'accès au chloramphénicol* [3-^{14}C]. Note (*) de MM. **Daniel Bertin** et **Vesperto Torelli**, transmise par M. Charles Dufraisse.

A notre connaissance, malgré son intérêt dans les études de métabolisme des antibiotiques, la préparation d'un chloramphénicol marqué au carbone n'a pas été décrite jusqu'ici. Nous avons porté le choix sur le dérivé 3-^{14}C, V. L'atome isotopique en 3 est moins labile que s'il intéressait le groupe dichloracétylé; il est par ailleurs moins stable que s'il était inclus dans l'aryle.

Dans le principe, nous avons suivi la synthèse antérieure du chloramphénicol par Long et Troutman ([1]), en introduisant ici ^{14}C au stade de la condensation de Tollens, II. Ce fut précisément un point délicat de la préparation : tandis que les auteurs cités utilisent un excès de solution concentrée de formol, nous avons dû veiller à la meilleure utilisation du formol isotopique et mettre en œuvre une solution nécessairement plus diluée.

Malgré des rendements moins favorables, nous avons dû encore conserver la méthode de réduction du carbonyle par l'*iso*propylate, III, car elle offrait l'avantage de fournir d'emblée le diastéréoisomère *thréo* à l'état pur.

Quant au dédoublement de l'aminodiol, IV, il a pu être effectué par le N-acétyl D-tryptophane selon une méthode corrolaire de celle de Velluz, Amiard et Heymès ([2]). L'isomère physiologiquement actif forme le sel le moins soluble, qui cristallise à l'état optiquement pur en une seule opération.



$$O_2N-C_6H_4-CO-CH_2(NHAc) \xrightarrow{H\check{C}HO} O_2N-C_6H_4-CO-CH(NHAc)-\check{C}H_2OH$$
I → II

$$\rightarrow O_2N-C_6H_4-CHOH-CH(NHAc)-\check{C}H_2OH \rightarrow O_2N-C_6H_4-CHOH-CH(NH_2)-\check{C}H_2OH$$
III → IV

$$\rightarrow O_2N-C_6H_4-CHOH-CH(NHCOCHCl_2)-\check{C}H_2OH$$
V

a. On agite pendant 3 h à 40-45° un mélange de 1,520 g d'α-acétamido *p*-nitroacétophénone, I, de 4,4 ml de solution aqueuse de formol [^{14}C] à 45,3 mg/ml, de 66 mg de carbonate acide de sodium et de 4,6 ml d'alcool absolu. Après dissolution et reprécipitation, lavage et séchage, on obtient 1,420 g (86 %) de 1-*p*-nitrophényl 2-acétamido 3-hydroxypropanone [3-^{14}C], II, F 175°.

b. On chauffe en distillant pendant 1 h 1,420 g de la propanone II avec 2,40 g d'*iso*propylate d'aluminium en *iso*propanol, en compensant le départ de solvant par addition continue d'*iso*propanol. Après hydrolyse, filtration de l'alumine, reprise en acétate d'éthyle, lavage et séchage, on isole 530 mg (37 %) de thréo 1-*p*-nitrophényl 2-acétamido propane 1.3-diol [3-^{14}C], III, F 166-167°.

c. Après hydrolyse chlorhydrique du dérivé N-acétylé III, la base racémique obtenue (83 %), F 143°, est mélangée à raison de 367 mg pour 276 mg de N-acétyl D-tryptophane dans 4,15 ml d'acide chlorhydrique (1,35 N). Après dissolution à chaud et recristallisation, le sel formé est repris par 1 ml de soude *N*. Le D-thréo 1-*p*-nitrophényl 2-aminopropane 1.3-diol [3-^{14}C], IV, libéré est essoré, lavé et séché. Rendement : 157 mg (43 %), F 163-164°, $[\alpha]_D$ — 28°,1 (*c* = 1,5 %, HCl *N*).

d. On chauffe dans 1,5 g de dichloracétate de méthyle et 3 ml de méthanol 150 mg de base D, IV, pendant 1 h au reflux. Après concentration et reprise au toluène, recristallisation dans l'eau, on obtient 200 mg (92 %) de chloramphénicol (3-^{14}C], F 150-151°, $[\alpha]_D$ + 19°,2 (*c* = 5 %, EtOH). Cl % : 21,8 (théorie : 21,95).

Le bilan de la préparation est de 8,3 % par rapport au carbonate de baryum mis en œuvre.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) L. M. Long et H. D. Troutman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2473.
(2) L. Velluz, G. Amiard et R. Heymès, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 904.

GÉOLOGIE. — *Les unités structurales externes de la « zone marno-schisteuse » du Rif septentrional.* Note (*) de MM. **Michel Durand Delga** et **Maurice Mattauer**, présentée par M. Paul Fallot.

La nappe du Jebel Tisirhen et l'unité des Beni-Ider, précédemment définies [1], ne constituent que les portions internes de la « zone marno-schisteuse » du Rif septentrional. On y rencontre en outre, dans une situation plus externe, de vastes affleurements de Crétacé et de Tertiaire où l'on peut commodément distinguer, structuralement de bas en haut, trois unités distinctes.

1. *L'unité des Ketama.* — Cette unité, ainsi nommée en raison du Tleta des Ketama, situé en son centre, comprend la vaste zone qui s'étend, sur plus de 100 km, de la vallée du Nekor à l'Est, jusqu'aux environs de Bab Taza des Khmas à l'Ouest. Elle est constituée par une très épaisse série (plusieurs milliers de mètres), presque constamment à pendage nord, où l'on peut distinguer un puissant complexe de base schisto-quartziteux, sombre, surmonté d'un ensemble marno-calcaire et marno-schisteux plus clair.

La série de base, qui était jusqu'à présent restée azoïque, appartient essentiellement au Crétacé. Elle repose en effet, au Nord du Jebel Tifelouest, sur des calcaires à Calpionelles (Tithonique ?); plus haut elle montre des épisodes calcaires (associés à des conglomérats) ayant fourni des Orbitolines, des *Dictyoconus* ou *Coskinolina* (dét. M. Lys), ainsi que des Polypiers du Crétacé inférieur (dét. J. Alloiteau); sa partie terminale a enfin fourni une Ammonite peut-être attribuable au genre *Gaudryceras.* Les marno-calcaires qui viennent au-dessus ont livré de leur côté des *Turritilidæ* de l'Albien supérieur-Cénomanien. Ils sont recouverts à leur tour par des marnes schisteuses à *Globotruncana* du Crétacé supérieur.

De nombreux accidents tectoniques affectent cette unité : en particulier des plis couchés, absents à sa partie inférieure, se développent à sa partie supérieure, particulièrement aux environs de Targuist. Il n'en reste pas moins que la structure d'ensemble reste simple. Cette unité des Ketama constitue l'élément le plus profond de la « zone marno-schisteuse ». Elle chevaucherait fortement au Sud, d'après les travaux de J. Marçais et G. Suter [2], le domaine de la « nappe rifaine ».

2. *L'unité de Tanger.* — La série schisto-gréseuse des Ketama disparaît, à l'Ouest d'Ankod, pour laisser place à de vastes affleurements, presque exclusivement formés de Crétacé supérieur, qui s'étendent jusqu'à Tanger. Il s'agit d'une très épaisse série (plus de 1000 m) essentiellement marneuse, mais où apparaissent des faciès variés : horizons à grosses miches calcaires, à bancs de calcaires à grain fin, à lits de microbrèches calcaires, niveaux de phtanites noirs, etc. La base de ce complexe appartient peut-être encore

au Crétacé moyen, mais il s'agit surtout de Sénonien qui avait déjà fourni des Lamellibranches et des Oursins. On rencontre, en outre, quelques lambeaux d'Éocène inférieur marno-calcaire blanc, à silex noirs. La tectonique de cette unité, actuellement difficile à préciser, paraît, à première vue, assez simple. Toutefois, dans les zones les plus externes, où l'Éocène est largement répandu, des étirements et des glissements sont probables dans l'épaisseur de cette masse plastique. Bien que les contacts entre les deux séries ne soient pas très nets, il semble bien que l'unité de Tanger corresponde au moins partiellement à la couverture, plus ou moins décollée, de l'unité des Ketama qui s'enfonce sous elle.

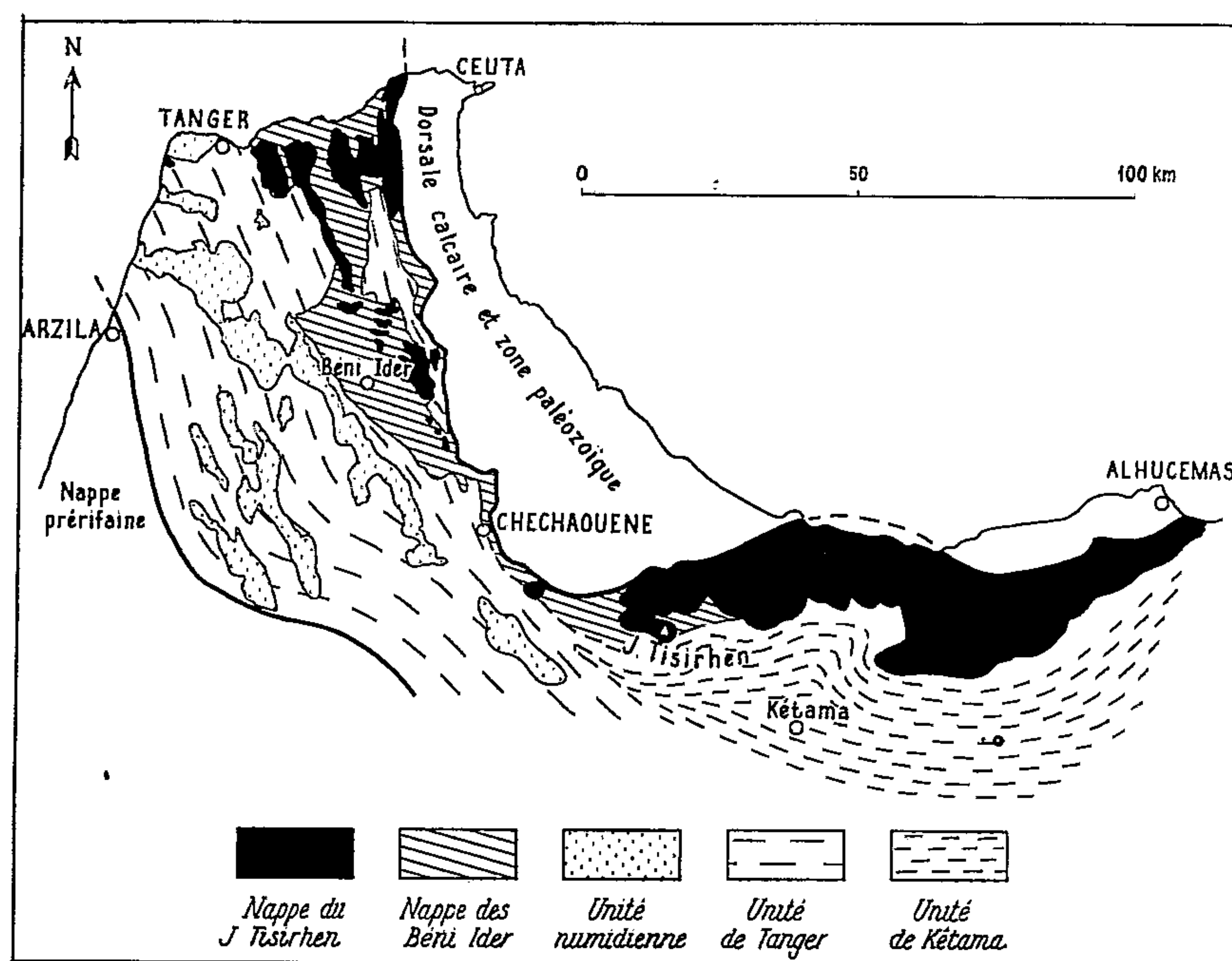


Fig. 1.

Signalons enfin que l'unité de Tanger chevauche nettement, au Nord-Est d'Ouezzane, à son bord externe et par l'intermédiaire d'une lame de Trias salifère, du Crétacé moyen appartenant probablement au prolongement de la « nappe rifaine » du Rif oriental ([3]). A l'Est et au Nord d'El Ksar el Kebir, l'unité de Tanger repose même directement sur le Crétacé et le Tertiaire des unités prérifaines.

3. *L'unité « numidienne »*. — Le Crétacé supérieur et l'Éocène de l'unité de Tanger sont souvent surmontés par un complexe tertiaire qui couvre de très vastes surfaces et où l'on peut distinguer deux ensembles lithologiques. Il s'agit, à la base, d'argilites gris verdâtre, parfois bariolées, d'épaisseur très variable (pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres) : cette formation, qui a livré au J. Sugna des fossiles éocènes (Nummulites et Orthophragmines) peut-être remaniés, englobe certainment une partie de l'Oligocène.

Au-dessus se place une puissante série (jusqu'à 1000 m ?) de grès quartzeux grossiers, sableux, en grosses barres alternant avec des argilites schisteuses gris noirâtre : c'est le faciès typique des « grès numidiens » d'Algérie-Tunisie et aussi des « grès de l'Aljibe » d'Andalousie. On s'accorde actuellement pour y voir de l'Oligocène supérieur.

Les « grès numidiens » du Rif septentrional, souvent très redressés et affectés de replis internes, sont très souvent rabotés à leur base. Deux hypothèses peuvent actuellement être proposées pour expliquer ce fait : ou bien le « Numidien », primitivement couverture stratigraphique du Crétacé supérieur-Éocène sous-jacent, s'en est désolidarisé tectoniquement (M. D. D.); ou bien il appartient, comme en bien des secteurs du Tell algérien, à une vaste nappe d'origine beaucoup plus interne (M. M.).

Conclusions. — On peut désormais distinguer dans la « zone marno-schisteuse » du Rif septentrional, cinq unités stratigraphiques et structurales distinctes, à savoir : la nappe du Jebel Tisirhen et l'unité des Beni-Ider, précédemment définies, et les trois unités examinées ci-dessus. La signification tectonique exacte de ces dernières n'est pas actuellement connue, car on ne peut encore chiffrer les déplacements qu'elles ont subis. Ces unités tectoniques nouvellement mises en évidence possèdent une importance qui ne le cède en rien à celle des unités plus internes (Dorsale calcaire et zone paléozoïque) et plus externes (nappes prérifaines et rifaines) de la chaîne du Rif ([2]).

La plus importante de ces unités paraît être la nappe du Jebel Tisirhen analogue, tant par sa composition que par sa situation, à la « nappe du Flysch » définie en 1932 par L. Glangeaud dans l'Algérois littoral et dont nous avons montré l'extension et les aspects variés ([4]) dans le Tell plus méridional (M. M., A. Caire) et en Algérie orientale (M. D. D., A. Lambert).

Cela permet de souligner à nouveau, et d'une manière concrète, la très remarquable unité des régions littorales de l'Afrique du Nord, de Tanger à Bizerte.

(*) Séance du 13 avril 1959.

([1]) J. Marçais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2364.

([2]) J. Marçais et G. Suter, *Notes marocaines*, nos 9-10, 1957, p. 5-12, 1 carte.

([3]) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1165; 214, 1942, p. 914.

([4]) M. Durand Delga, *Geol. Symp. Hans Stille*, Stuttgart, 1956, p. 304-335.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur le régime des courants dans le détroit de Gibraltar.* Note (*) de MM. **Henri Lacombe** et **Jean-Claude Lizeray**, présentée par M. Donatien Cot.

Les rares mesures directes de courant dans le détroit de Gibraltar dont les résultats ont été publiés n'ont jamais revêtu une allure assez systématique pour qu'on puisse en déduire le régime moyen et ses fluctuations à période relativement courte. Les études hydrologiques, combinées à une estimation du flux d'eau entrant près de la surface en Méditerranée, ont

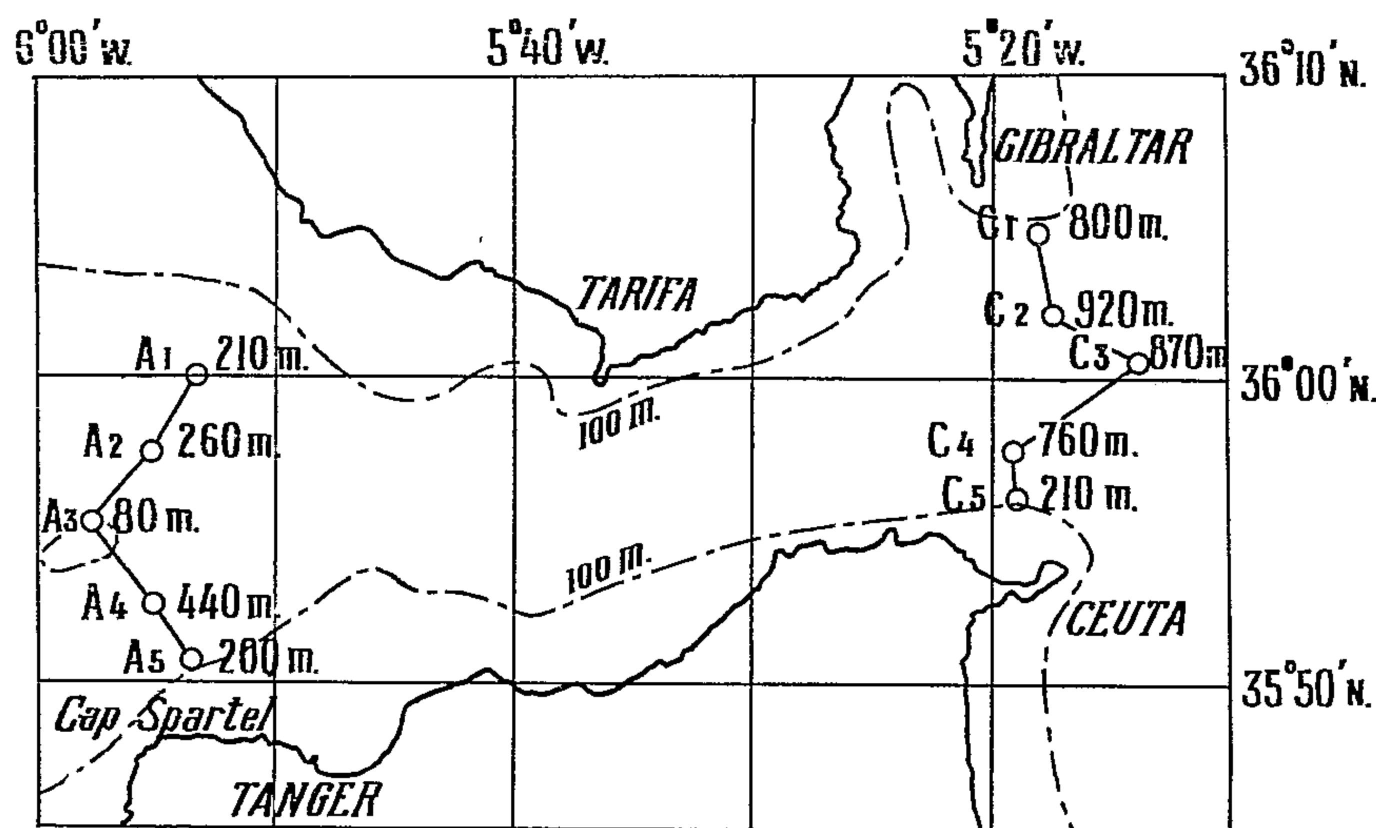


FIG. 1

conduit à une valeur moyenne du flux profond sur une longue période, fondée sur la considération de la conservation de la masse de sel. Les chiffres admis pour les flux moyens sur une très longue période sont (en 10^6 m³/s) : flux entrant : 1,75; flux sortant : 1,68 et flux net : 0,07 entrant.

Au cours d'une campagne de l'Année Géophysique Internationale, en août 1958, nous avons effectué, au mouillage, à bord de la *Winnaretta-Singer*, nouveau navire de l'Institut Océanographique de Paris, des mesures systématiques de courant, en surface et en profondeur. Dix stations (*fig.* 1) furent occupées chacune pendant une marée, en morte-eau (7-11 août) sur une section A_1A_5, dans l'Ouest du détroit, et en vive-eau (16-21 août) sur une section C_1C_5, dans l'Est du détroit.

Après élimination des courants de marée, dont la description ne peut trouver place ici, nous avons reconnu le schéma classique de superposition de deux courants inverses, courant entrant en surface et courant sortant en profondeur. La figure 2 montre la répartition du courant moyen sur une verticale aux stations A_4 et C_1.

En A_4, le courant à 300 m surpasse en grandeur le courant dans la couche supérieure et l'inversion de sens a lieu sur toute la section de l'Ouest à environ 180 m. Sur la section Est où les profondeurs sont beaucoup plus grandes, le flux sortant a une vitesse faible et intéresse en C_1 une épaisseur d'eau importante. L'inversion de courant s'y présente entre 50 et 100 m; elle a été trouvée beaucoup plus profonde en C_1 (plus de 500 m). Les régimes étaient donc différents dans les deux sections et même aux différents points de chacune d'elles.

L'évaluation des flux d'eau franchissant les deux lignes de stations conduit aux valeurs suivantes (en 10^6 m^3/s) :

	Entrant (vers l'Est).	Sortant (vers l'Ouest).	Net (vers l'Est).
Section Ouest (7-11 août)	1,09	0,60	0,49
Section Est (16-21 août)	1,77	0,75	1,02

Ces valeurs dénotent des variations relatives considérables et diffèrent notablement des valeurs moyennes rappelées plus haut. L'excès des flux

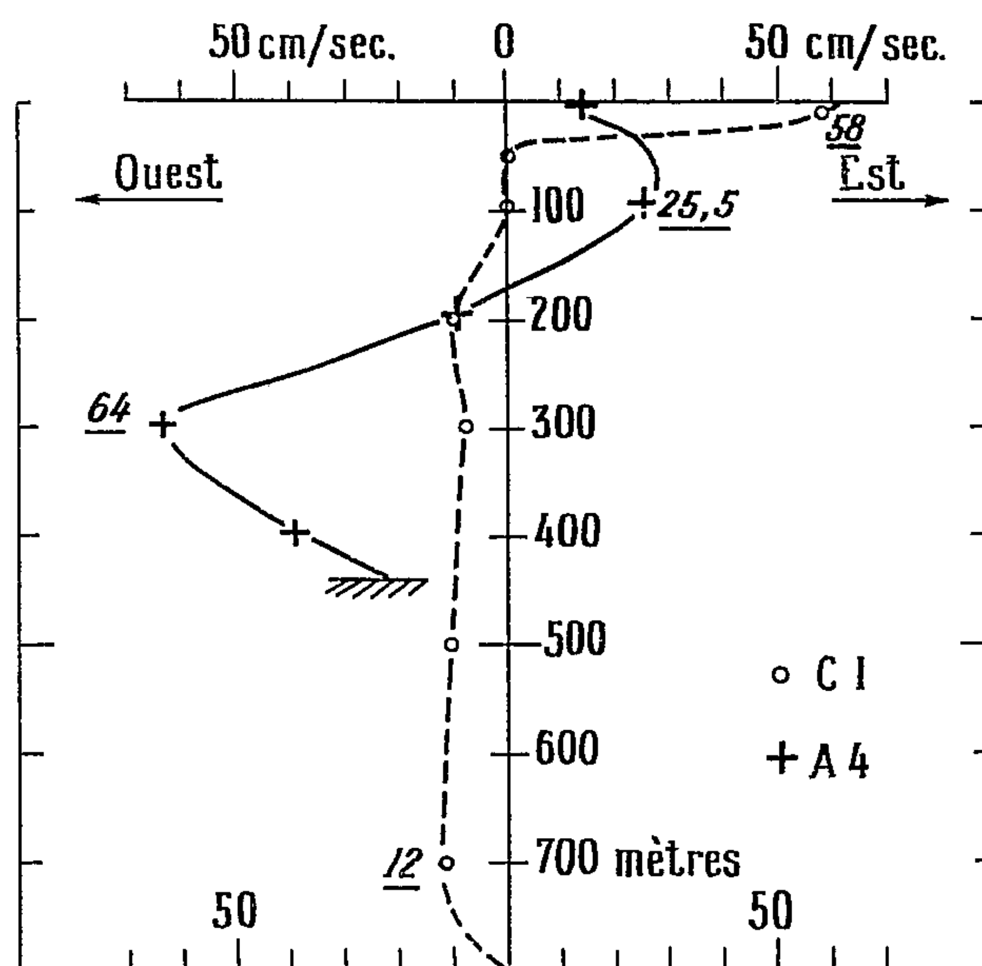
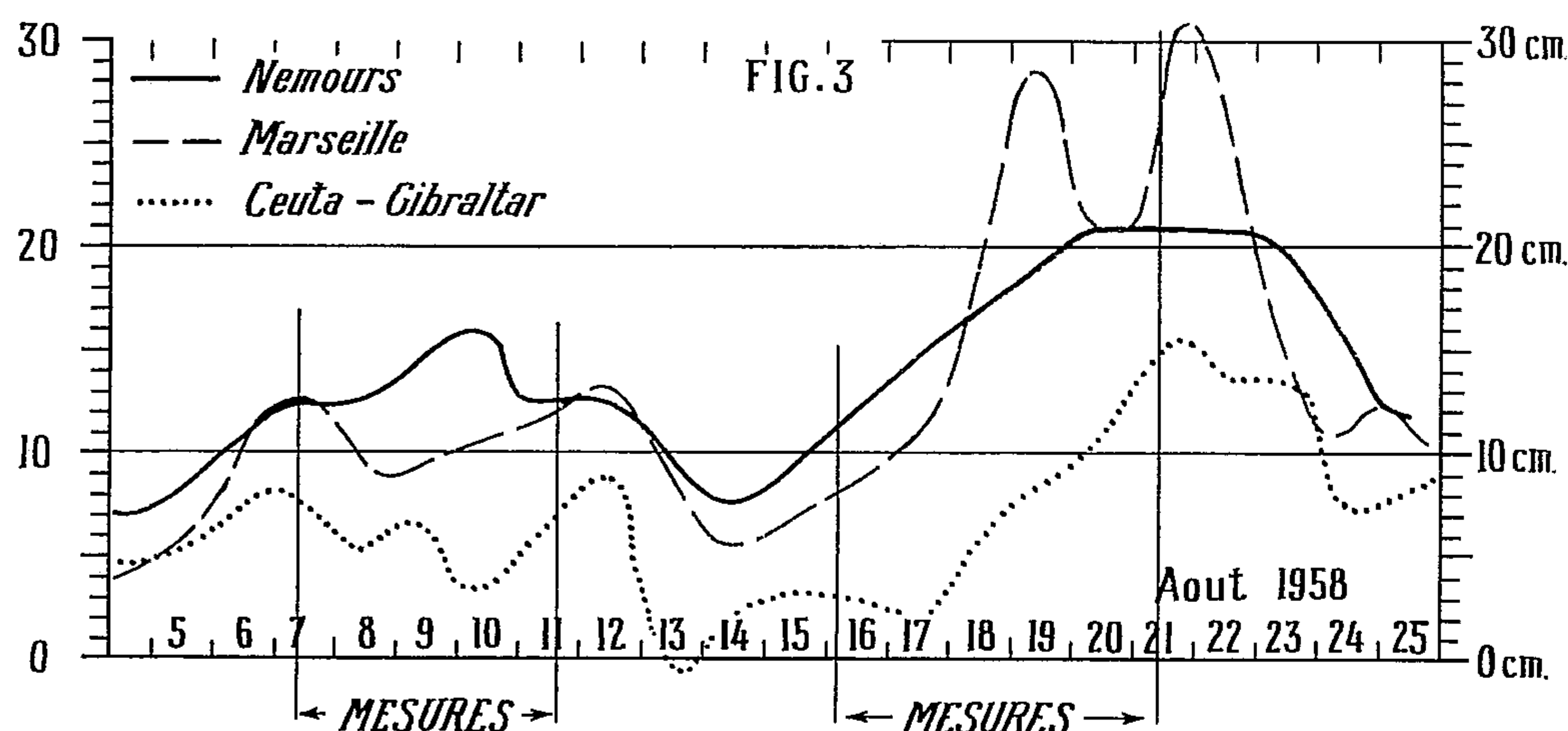


FIG. 2

entrants trouvés, 7 et 14 fois plus grands que la valeur moyenne, suggère l'existence de moments où le flux net est de sens inverse. Celui-ci, dont les variations sont essentiellement dues à celles du flux entrant, a changé du simple au double en une dizaine de jours; mais le temps nécessaire à l'exécution de telles mesures faites avec un seul navire interdit l'espoir de déceler des variations à période plus courte, dont l'existence est très vraisemblable.

De tels excès de flux net sont-ils admissibles ? Les deux valeurs 0,49 et 1,02.10^6 m^3/s correspondent en l'absence de toute autre cause à une montée d'eau de la Méditerranée de 1,5 et 3 cm par jour, valeurs que

l'évaporation est loin de pouvoir atteindre. Or de documents détenus par le Service du Nivellement général, il ressort que le niveau moyen journalier à Marseille et à Nemours a monté au cours des deux périodes de mesures (*fig.* 3) :



— à Marseille, de 4,5 cm entre le 8 et le 11 août, et de 20 cm du 16 au 21 août, avec des ascensions de 12 et 9 cm les 18 et 21 août respectivement;

— à Nemours, de 8 cm, du 5 au 10 août, et de 13 cm, du 14 au 19 août. Ces variations de niveau sont donc d'un ordre de grandeur compatible avec les flux nets trouvés.

Des enregistrements de niveau à Ceuta et Gibraltar, communiqués par les Autorités espagnoles et britanniques, montrent (*fig.* 3) que la différence de niveau Ceuta-Gibraltar a été relativement plus forte au cours des deux périodes de mesures que dans l'intervalle les séparant (12-15 août). Or, en présence de la force de Coriolis, une telle situation implique un flux moyen superficiel entrant relativement fort au cours des mesures. Nous avons trouvé respectivement 6 800 et 13 000 m^3/s comme flux d'eau entrant par mètre d'épaisseur d'eau en surface, valeurs élevées corrélatives d'un flux total entrant important. La variation comparée des niveaux de part et d'autre du détroit milite donc aussi en faveur de flux entrants considérables au cours des mesures.

La cause essentielle des variations de flux entrant doit probablement être recherchée dans la répartition des pressions atmosphériques sur la Méditerranée : du 16 au 21 août, ces pressions ont notablement diminué sur la Méditerranée Occidentale (15 mbar à Marignane), ce qui correspond, statiquement, à un appel d'eau de l'Atlantique vers la Méditerranée à travers le goulet qui les relie.

(*) Séance du 20 avril 1959.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Présence de la raie interdite* $^4S - ^2D$ *de l'atome d'azote dans le spectre du ciel nocturne.* Note (*) de M. **Maurice Dufay**, présentée par M. André Danjon.

La raie Interdite $^4S - ^2D$ (5 199 Å) de l'atome neutre d'azote, a été observée régulièrement dans le spectre du ciel nocturne au cours de l'année 1958-1959. Son intensité paraît en relation avec l'indice géomagnétique planétaire et se renforce en même temps que les raies 6 300-6 363 Å de l'oxygène. La raie 5199 Å de [NI] se superpose partiellement aux bandes 9-2 et 6-0 de OH.

1. La raie interdite $^4S - ^2D$ (5 199 Å) de l'atome neutre d'azote, caractéristique des aurores de basse latitude (1), est aussi une composante quasi permanente du spectre du ciel crépusculaire (2). Une étude prolongée faite en 1951 et 1952 avec le spectrographe Cojan à deux prismes, ouvert à F/0,7, de l'Observatoire de Haute-Provence, avait montré la présence de cette radiation au cours du crépuscule du soir, sur des poses de 30 à 60 mn commencées pour une dépression solaire voisine de — 12°, en visant à 11° au-dessus de l'horizon dans l'azimut du Soleil couché. Par contre la raie 5199 Å n'était observée que très exceptionnellement (2), (3) au cours de la nuit et du crépuscule du matin.

2. L'étude de la région 5 200 Å du spectre du ciel nocturne, reprise avec le même spectrographe et des conditions expérimentales semblables a conduit à des résultats différents. Au cours d'environ 60 nuits d'observation réparties de mars 1958 à mars 1959, ont été photographiés successivement le spectre du crépuscule du soir, celui du ciel nocturne et celui du crépuscule du matin. Certains spectres du ciel nocturne ont porté sur plusieurs nuits consécutives (poses de 8 à 15 h, visée vers le Nord à 15° au-dessus de l'horizon). L'étude des clichés montre que la raie interdite 5199 Å de [NI] est présente sur la quasi-totalité des spectres du ciel nocturne, contrairement à ce qui avait été observé antérieurement. Présente également au crépuscule du soir, la raie figure moins régulièrement sur les spectres du crépuscule du matin.

En juillet 1958, trois poses de 15 h chacune ont été obtenues en découvrant alternativement trois portions différentes de la fente du spectrographe. La première correspond à la première partie de la nuit à partir de la fin du crépuscule astronomique, la deuxième au milieu de la nuit, la troisième au dernier tiers de la nuit jusqu'à ce que la dépression solaire atteigne de nouveau — 18°. La raie 5 199 Å a la même intensité sur les trois poses et semble donc être émise avec une intensité grossièrement constante au cours d'une même nuit.

3. La raie présente, par contre, des fluctuations d'intensité bien visibles sur la série de spectres obtenus; les périodes de maximums s'étalant généralement sur plusieurs jours. Ces dernières paraissent correspondre aux

maximums de l'indice géomagnétique K_p, avec parfois une rémanence de 24 ou 48 h, la raie 5199 Å devenant particulièrement intense pour $K_p = 6$. Ainsi $K_p = 6$ le 9 janvier 1959 et la radiation est intense le 9, maximale le 10 et encore très forte le 11 janvier alors que K_p a repris une valeur faible.



Fig. 1.

Barbier a observé [1] que lorsque l'indice géomagnétique K_p est élevé (≥ 6), les raies rouges 6 300-6 363 Å de [OI] sont fortement exaltées dans une direction voisine du Nord géographique et témoignent d'une activité aurorale généralement invisible à l'œil et sans structure définie. Il est donc normal que les maximums d'intensité de la raie 5 199 Å de[NI] coïncident avec les maximums anormaux d'intensité des raies rouges de l'oxygène, enregistrés vers le Nord au voisinage de l'horizon par le photomètre photoélectrique de Barbier installé au même lieu d'observation. Il semble cependant que l'exaltation de la raie de [NI] subsiste pendant un temps plus long.

En dehors de ces manifestations aurorales invisibles à l'œil, une aurore

très spectaculaire a pu être étudiée au cours de l'année d'observation, le 4 septembre 1958. A côté des bandes du premier système négatif de N_2^+ très développées, la raie $^4S - ^2D$ de [NI] figurait sur les spectres obtenus avec une intensité exceptionnelle, estimée au 1/6e de celle de la raie verte 5 577 Å de [OI].

L'absence quasi totale de la radiation $^4S - ^2D$ de [NI] dans le spectre du ciel nocturne au cours des années 1951 et 1952 coïncidait avec une période d'activité solaire faible. Sa présence quasi permanente au cours de l'année écoulée, période de forte activité solaire, et la relation observée entre son intensité et l'indice géomagnétique K_p ou les phénomènes pseudo-auroraux observés photométriquement font penser que l'excitation de cette radiation doit être attribuée, tout au moins la nuit, au bombardement de la haute atmosphère par des particules solaires. Le phénomène intéresserait des altitudes élevées, comme au cours des aurores de basse latitude, et sa rémanence pourrait être liée à la très longue durée de vie du niveau ^2D (plusieurs heures).

4. Sur les clichés les plus posés (*fig.* 1), on distingue tout à côté de la raie de [NI] une série de quatre maximums faibles mais bien nets dont les longueurs d'onde coïncident avec celles des composantes des bandes 9-2 et 6-0 du système de vibration-rotation de OH, comme le montre le tableau ci-après :

λ mesuré (Å).	Interprétation et λ théorique.		
5 221,0	OH (9-2)	$P^1(2)$ 5 224,5	$P^2(2)$ 5 217,8
5 237,5	OH (9-2)	$P^1(3)$ 5 238,9	$P^2(3)$ 5 232,4
5 256,8	OH (6-0)	$R^1(1)$ 5 256,5	
	OH (9-2)	$P^1(4)$ 5 255,9	
5 274,8	OH (6-0)	$Q^1(1)$ 5 274,8	
	OH (9-2)	$P^1(5)$ 5 275,6	

La branche Q de la bande 9-2, à 5 203,7 Å, est mal séparée de la raie de [NI], la dispersion étant insuffisante (180 Å/mm). La branche R de la même bande doit être affaiblie par la présence en absorption du triplet 5167-5171-5183 Å de MgI de la composante stellaire du spectre du ciel nocturne, et la branche P de la bande 6-0 par la forte bande d'absorption 5 325 Å de l'ozone atmosphérique, qui prolonge la raie 5 270 Å de FeI. La présence, d'ailleurs attendue, des bandes 9-2 et 6-0 de OH est néanmoins certaine et leur structure est nettement mise en évidence.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) J. Dufay et Tcheng Mao Lin, *Cahiers de Physique*, n° 8, 1942, p. 51.

(2) M. Dufay, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 813.

(3) G. Courtes, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 62.

(4) D. Barbier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1945.

ZOOLOGIE. — *Polytypisme antennulaire et rapport numérique des sexes chez* Cyathura carinata (*Kröyer*) (*Isopode Anthuridæ*). Note (*) de M. **Jean-Jacques Cléret**, présentée par M. Louis Fage.

Plusieurs types d'antennules sont réalisés chez les ♀ et les ♂ de *C. carinata*, mais avec des fréquences très différentes suivant le sexe. Le rapport numérique des sexes de l'espèce est normal; mais, en raison de la mortalité précoce des mâles, ce rapport décroît régulièrement de 1 à 0 entre mai et septembre.

Une étude détaillée de nombreuses *Cyathura carinata* (Kröyer), provenant de Roscoff et de Luc, m'a permis de découvrir plusieurs types d'antennules chez cette espèce, génotype des *Cyathura* (Norman et Stebbing, 1886) [1]. Réservant pour une publication ultérieure la redescription de cet Anthuridæ, dont le mâle restait fort incomplètement connu (Barnard, 1925) [2], je m'attacherai ci-dessous à analyser son polytypisme antennulaire et à exposer la solution que fournit l'étude de ce polytypisme au problème du rapport numérique des sexes, apparemment fort aberrant, de l'espèce.

Polytypisme antennulaire de Cyathura carinata. — Chez les femelles, des fouets antennulaires de trois types ont été observés.

Type A : Fouet 2-articulé. — Premier article mesurant la moitié du 3e article de la hampe, garni de très courtes soies; 2e article très court, portant distalement trois asques sensoriels et six soies.

Type B : Fouet 3-articulé. — Les deux premiers articles mesurent ensemble la moitié du 3e article de la hampe; 2e article beaucoup plus court que le premier; 3e article identique à l'article distal du fouet de type A.

Type C : Fouet 4-articulé. — Les trois premiers articles réunis sont très légèrement plus longs que l'article basal de type A; 3e article le plus long; 4e article identique à l'article distal des types A et B.

Chez les mâles, deux types antennulaires seulement ont été trouvés : ils correspondent aux fouets de types A et C des femelles, mais portent respectivement une ou deux brosses de soies caractéristiques du sexe mâle.

Type A : Fouet 2-articulé. — Premier article mesurant le quart du 3e article de la hampe, glabre; 2e article identique à l'article distal du fouet antennulaire femelle. Une trentaine de soies, insérées au niveau de l'articulation séparant la hampe du fouet, forment une demi-couronne inférieure.

Type C : Fouet 4-articulé. — Les trois premiers articles réunis sont aussi longs que ceux du type C femelle, mais glabres; 4e article identique à l'article distal du type A. Une trentaine de soies en brosse sont insérées au niveau de l'articulation séparant les deux premiers articles du fouet; une quinzaine de soies en brosse sont insérées au niveau de l'articulation séparant les 2e et 3e articles du fouet.

Tous les individus juvéniles ont un fouet de type A; les types B et C ne se différencient que tardivement, peu avant la puberté. Les fréquences avec lesquelles les divers types se réalisent sont très différentes dans les deux sexes. Les femelles appartiennent, dans 99 % des cas, au type A : sur 298 femelles examinées, 2 seulement étaient de type B et 1 de type C. Les mâles se répartissent en 1/4 de type A et 3/4 de type C : sur 134 mâles observés, 35 avaient un fouet 2-articulé, et 99 un fouet 4-articulé. On voit donc que, si la présence des brosses antennulaires constitue un caractère

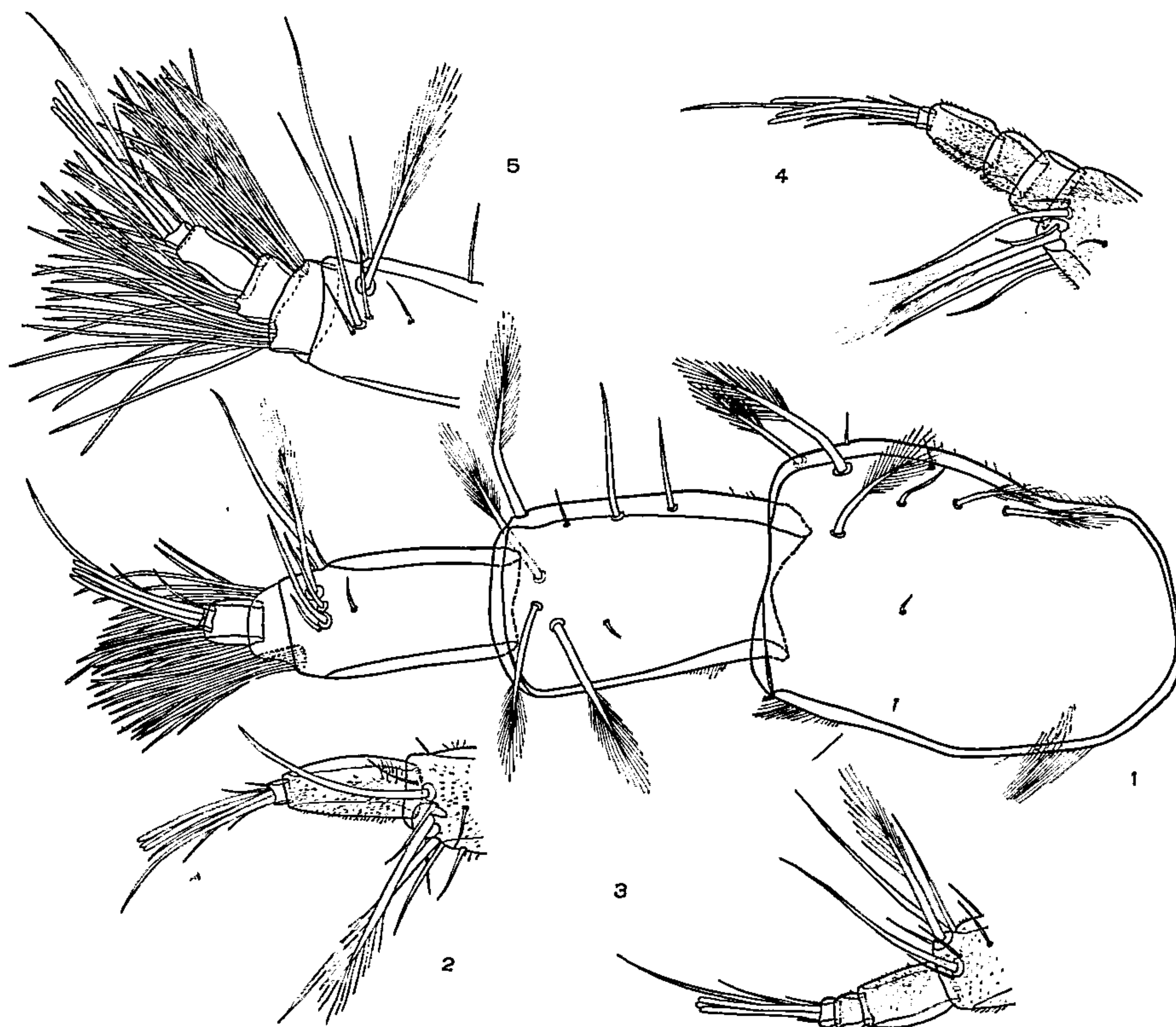


Fig. 1. — Polytypisme antennulaire de *Cyathura carinata* (Kröyer).
1, antennule ♂, type A (la membrane articulaire entre la hampe et le fouet a été étirée); 2, antennule ♀, type A; 3, antennule ♀, type B; 4, antennule ♀, type C; 5, antennule ♂, type C.

sexuel secondaire constant des *C. carinata* mâles, la multiplication des articles de leurs fouets antennulaires témoigne d'une sorte de tendance sexuelle secondaire : la presque totalité des femelles conservent un type juvénile alors que la plupart des mâles acquièrent une structure plus complexe au cours de l'ontogenèse. Il n'est pas exclu que les fréquences des divers types antennulaires puissent varier suivant les populations étudiées : il est curieux, en effet, que l'individu décrit comme femelle par Norman et Stebbing appartienne au type C, précisément exceptionnel, pour le sexe femelle, dans les populations des côtes françaises de la Manche; mais il demeure possible que les auteurs aient interprété comme femelle un mâle immature.

Rapport numérique des sexes chez Cyathura carinata. — Dans les populations naturelles de nos régions, les premiers mâles apparaissent vers la mi-mai et les femelles ovigères vers la mi-juin. En juin, le rapport des mâles aux femelles est de 0,57; ce rapport tombe à 0,40 en juillet, puis à 0,07 vers le milieu d'août; en septembre, les récoltes sont exclusivement composées de femelles, encore très nombreuses.

Ces chiffres aberrants semblent s'expliquer par une mortalité plus élevée des mâles, effectivement plus fragiles en élevage que les femelles, plutôt que par une modification saisonnière des exigences écologiques des mâles, qui les entraînerait, après la fécondation, en dehors des zones littorales occupées par les femelles. On peut se demander si, cette mortalité différentielle étant susceptible de jouer dès l'apparition annuelle des mâles, le rapport numérique des sexes de l'espèce n'est pas fondamentalement normal en dépit de toutes les apparences : il convient, en effet, de remarquer que les rapports numériques des sexes donnés ci-dessus ne tiennent aucun compte des individus immatures, qui sont évidemment très nombreux au printemps et dont il est impossible de préciser le sexe.

L'analyse des récoltes de *Cyathura* immatures, mais de taille déjà grande, effectuées à Luc de mars à mai, semble étayer cette hypothèse. Sur un total de 161 immatures, 100 avaient des antennules de type A et 61 des antennules de type C. Les femelles de type C étant très rares dans la population considérée, on ne commet pas d'erreur appréciable en considérant comme de futurs mâles les 61 jeunes de type C recueillis. Les mâles de type C constituant chez les adultes les 3/4 du nombre total des mâles, on voit que le nombre total d'individus qui donneront des mâles doit être estimé, dans l'échantillon considéré, à 81, pour 80 individus qui se différencieront en femelles. Dans les populations naturelles de *Cyathura carinata*, le rapport numérique des sexes décroît donc régulièrement de 1 à 0 entre mai et septembre.

(*) Séance du 20 avril 1959.
(1) *Trans. Zool. Soc. London*, 12, 1886, p. 124-125.
(2) *J. Linnean Soc.*, 36, 1925, p. 139-140.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Caen.)

ZOOLOGIE. — *Structure microanatomique de quelques fibres et poils animaux.* Note (*) de MM. **Frédéric Maillard** et **Joseph Szymanek**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note antérieure [1] nous avons étudié la structure de la fibre de laine, et avons soutenu que la fibre de laine possède une enveloppe bipariétale, continue, constituée de cellules. Cette enveloppe ou cuticule est en réalité ridée ou plissée, puisque sous l'action de quelques réactifs tant alcalins qu'acides elle se déplisse, se distend, se lisse, et l'aspect écailleux de la fibre s'évanouit complètement. Elle peut se fragmenter en lambeaux constitués de cellules plus ou moins nombreuses. La concentration du réactif et l'état de la fibre elle-même, avant le traitement, conditionnent le déplissement de la cuticule.

Nous avons repris et étendu l'étude sur quelques autres fibres et poils animaux : fibre de laine de Mérinos, d'agneau, de Cashemire, de Mohaire, poils de lapin d'Angora, de lapin domestique, de cobaye et des pilosités humaines (sourcils et cheveux).

Comme réactif nous avons utilisé au début l'eau bromée et l'eau chlorée (hypochlorite de sodium). L'eau chlorée ou bromée a déjà été utilisée par Allwörden [2] pour l'appréciation de la qualité de la laine. Sous l'action de l'eau chlorée ou bromée une bonne fibre doit se couvrir de pustules ou de bulles.

Comme ces réactifs sont assez difficiles à contrôler, car ils agissent brusquement si la concentration est un peu trop forte, ou restent inefficaces si la concentration est faible ou si la fibre se montre particulièrement résistante. Pour obtenir de meilleurs résultats, nous avons choisi le lactochloral comme excipient du chlore ou du brome. Cet excipient permet des observations très prolongées sans que la préparation se dessèche; les préparations sont plus transparentes, et le renouvellement du réactif par injection sous la lamelle était plus aisé. Le chlore (sous forme d'hypochlorite de sodium) et le brome en solution aqueuse sont parfaitement miscibles avec le lactochloral dans la proportion de 4 à 10 gouttes pour 1 ml de lactochloral.

Les fibres ou les poils d'une même espèce animale réagissent d'une manière très variable, certains en quelques minutes, d'autres en un temps très long pouvant atteindre 70 à 80 h; le déplissement de la cuticule se faisait alors par poussées successives. Dans le lactochloral chloré ou bromé la fibre conserve l'état acquis par le traitement pendant plusieurs semaines.

Sur la figure 1 (*pl.* I) est représentée une fibre de Mérinos qui, après un traitement pendant 16 h, s'est distendue, s'est vidée de cellules corticales de sorte qu'il ne subsiste que la cuticule à bord légèrement ondulé; l'aspect écailleux visible sur cette fibre avant le traitement est disparu.

Sur la figure 2 (*pl.* I) est représenté une autre fibre de laine de Mérinos en cours de déplissement. La parois externe ou exocuticule forme des pistules nombreuses, séparées par des invaginations (marquées par +) qui, elles, sont dues aux cloisons relativement résistantes, exerçant une traction sur la parois cuticulaire interne, dite endocuticule.

Une fibre d'agneau (*fig.* 3, *pl.* I), à aspect « écailleux » avant traitement, se déride aussi complètement sous l'action du lactochloral chloré de sorte qu'il n'y a pas lieu de parler d' « écailles ». Les invaginations et les cloisons subsistent en grande partie. Le réactif peut aussi provoquer un décollement de toute la cuticule, c'est-à-dire, des parois externe et interne, le cortex se trouve alors dénudé dans l'étendue de la pistule (*fig.* 4, *pl.* I). Sur la figure 5 (*pl.* II), on remarque nettement du côté droit un décollement de la parois cuticulaire externe, et en « *a* » un vestige d'une ride incomplètement déplissée.

Une pointe de la fibre d'agneau (*fig.* 6, *pl.* II) appartenant à la fibre de la figure 5 (*pl.* II), et ayant eu le même aspect « écailleux avant le traitement, se déride complètement sous l'action du réactif en s'allongeant considérablement et en laissant le cortex loin en arrière.

EXPLICATIONS DES FIGURES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Fibre de laine de Mérinos après 16 h de traitement à l'eau bromée très diluée.
Fig. 2. — Fibre de laine de Mérinos montrant de grosses pustules, des invaginations et des cloisons; traitement au lactochloral chloré.
Fig. 3. — Fibre d'agneau, cloisonnements et invaginations de chaque côté; traitement au lactochloral chloré.
Fig. 4. — Fibre d'agneau, exo- et endocuticule décollées ensemble, cortex dénudé sous la pustule; traitement au lactochloral chloré.

PLANCHE II.

Fig. 5. — Fibre d'agneau montrant des invaginations et des rides encore incomplètement déplissées en *a*, le même traitement.
Fig. 6. — Pointe d'une fibre d'agneau se recourbant après déplissement de la cuticule; le même traitement.
Fig. 7. — Un poil de lapin d'Angora, décollement de l'exocuticule, même traitement.
Fig. 8. — Un poil de lapin d'Angora après 4 jours dans la liqueur d'Amann salicylé, sans brome ni chlore; les plis cuticulaires et les dentelures sont effacés sans décollement de la cuticule.

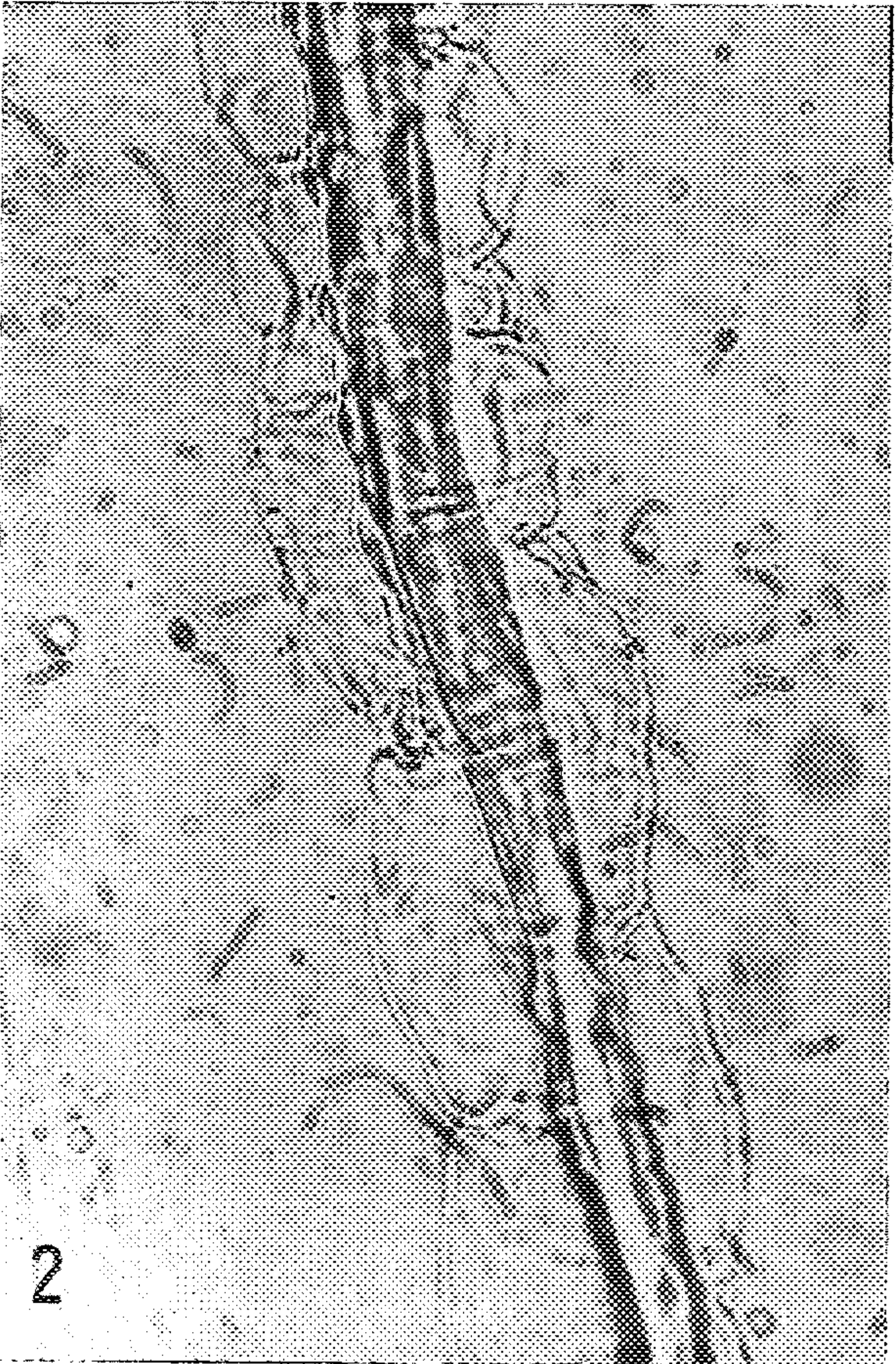
(G × 400.)

Un poil de lapin d'Angora avant d'être soumis à l'action du lactochloral chloré se présente sous un aspect très particulier par ses « écailles » à bord finement dentelé. Cette particularité est aussi propre au poil de lapin domestique. Au cours du traitement ces ornementations disparaissent, la paroi externe de la cuticule forme finalement des pistules très étendues, avec des invaginations par endroits encore adhérentes à la paroi interne. Le décollement semble accuser une certaine asymétrie, et il se peut que cette asymétrie soit liée à la propriété différentielle de la partie corticale de Horio et Kondo [3] qui distinguent dans le cortex de la fibre de laine

PLANCHE I.







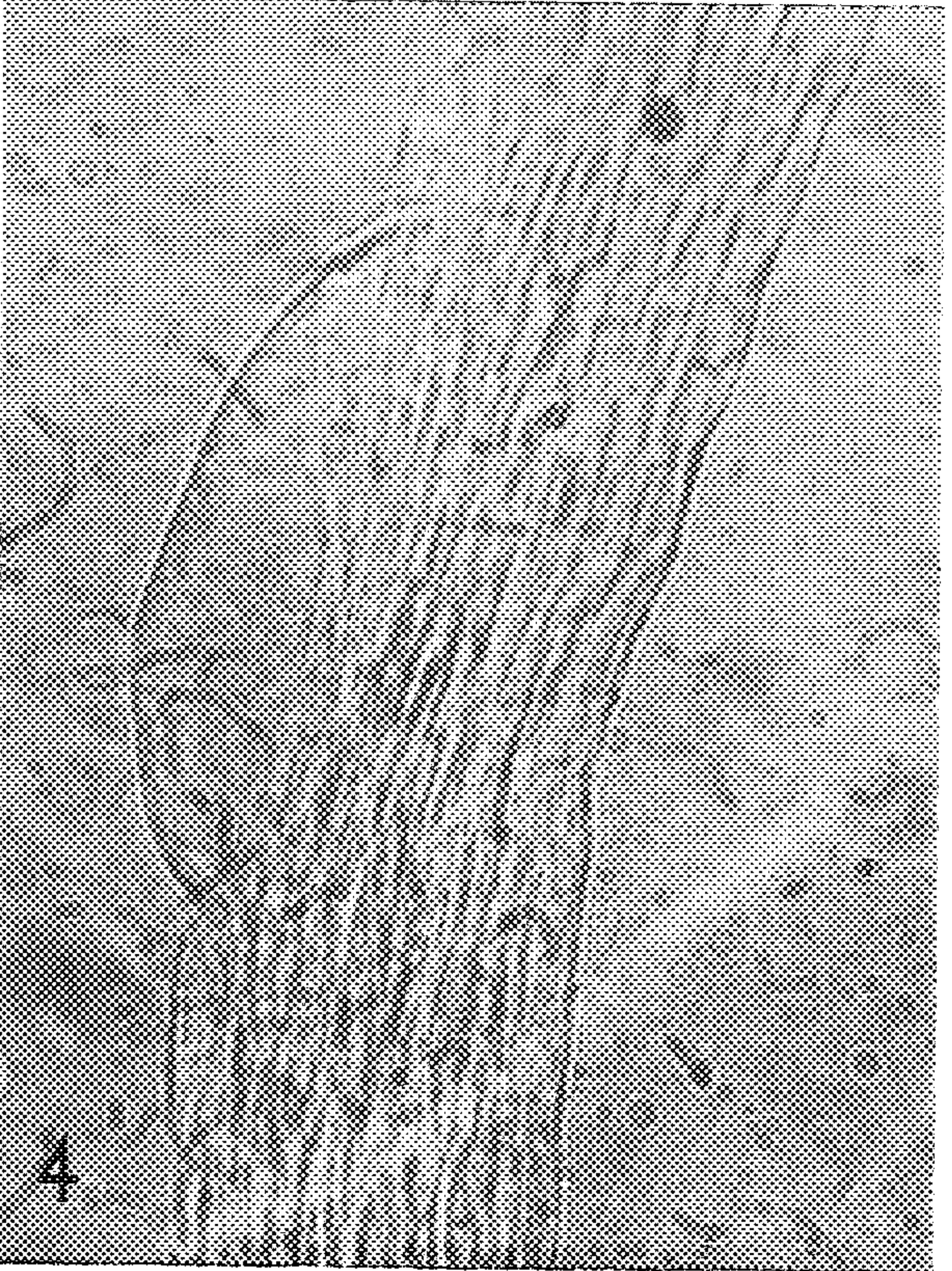
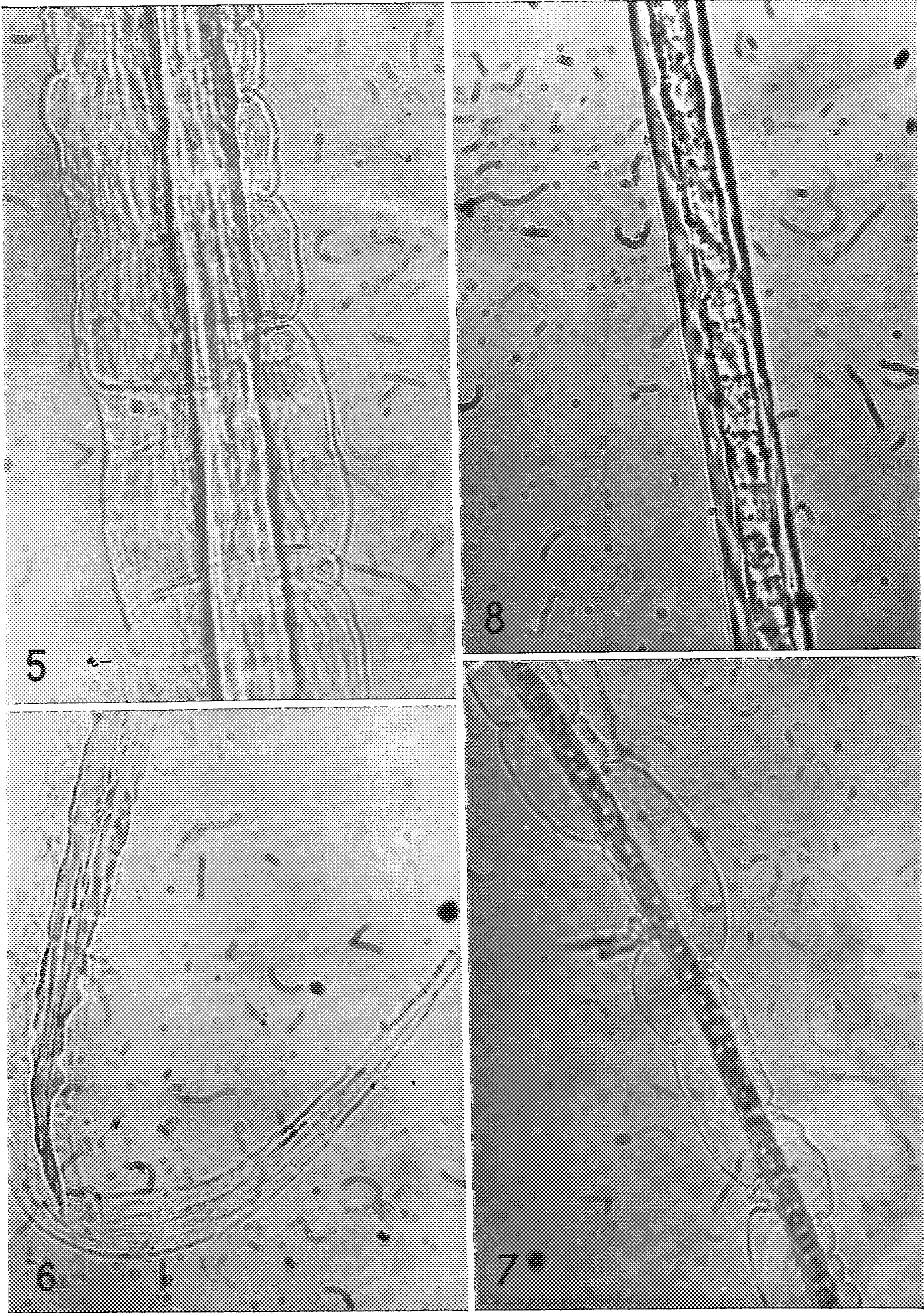


PLANCHE II.



deux parties, l'ortho- et le paracortex caractérisés par une affinité tinctoriale différente et que A. Parisot, M. Levau et P. Kassenbeck ([4]), considèrent comme facteur déterminant de cette asymétrie dans la réaction d'Allwörden.

Un poil de lapin d'Angora traité pendant plusieurs jours se déplisse et ses « écailles » s'évanouissent même dans la solution d'Amann salicylée sans adjonction ni de chlore ni de brome, sans formation de pustules, et ne se trahit que par sa structure corticale caractéristique aux poils de lapin (*fig.* 8, *pl.* II).

Les fibres de Cashemire, de Mohaire, des poils de lapin domestique, de cobaye, les pilosités humaines (cheveux et sourcils) se comportent de la même manière sous l'action de lactochloral chloré en formant des pistules plus ou moins grandes et denses, suivant la densité de rides que la cuticule forme autour du cortex et suivant les dimensions des cellules cuticulaires.

La notion d' « écailles » a été introduite dans la description de différentes fibres et de poils animaux par G. Cuvier, en 1809 dans ses *Leçons d'Anatomie comparée*, t. II, chapitre sur les *Organes de sensations.*

La détermination de l'origine des fibres ou des poils basée sur cet aspect « écailleux » a prévalu et prévaudra longtemps, car cet aspect est une des caractéristiques facilement observables permettant d'identifier la fibre ou le poil de tel ou tel animal. C'est ainsi qu'on rencontre ce terme « écailles » dans tous les travaux français et étrangers.

Cependant, si l'on examine ces fibres et poils à la lumière des résultats fournis par notre traitement au lactochloral chloré ou bromé, il ne nous est pas possible d'assimiler ces ornementations à des « écailles » mais à des plissements ou à des rides à bords dentelés ou non, suivant l'animal, ces dentelures étant dues aux plissements marginaux des rides, car toutes ces fibres et poils se déplissent et se lissent sous l'action de ce réactif. L'enveloppe qui entoure la partie corticale est donc une cuticule bipariétale continue, constituée de cellules plus ou moins grandes. La paroi externe de la cuticule, l'exocuticule, en se ridant plus que la paroi interne, l'endocuticule, se décolle la première donnant naissance aux vésicules.

Tel est l'aspect et le comportement des fibres de laine et des poils animaux examinés au microscope optique.

(*) Séance du 20 avril 1959.
([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 100.
([2]) *Z. angew. Chem.*, 29, 1916, p. 77.
([3]) *Text. Res. J.*, 23, 1953, p. 373.
([4]) *Bull. Inst. Text. Fr.*, 34, 1952; 41 et 42, 1953; 76, 1958.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Voies d'absorption des solutions de glucose et modifications de la glycémie chez la Carpe* (Cyprinus Carpio *L.*). Note de MM. **Marcel Secondat** et **René Quillier**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La Carpe immergée dans une solution de glucose à 1 % l'absorbe par les voies branchiale et digestive. Le sucre pénétrant par les branchies est décelé très rapidement dans le sang; après remise du poisson en eau pure l'augmentation de la glycémie se poursuit sous l'influence du glucose absorbé par le tractus digestif qui déborde la barrière hépatique après saturation de la fonction glycogénopexique.

L'utilisation par les poissons d'aliments dissous dans l'eau a fait l'objet de maintes discussions depuis les travaux de Putter [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7].

Selon Schuster-Woldan des carpes immergées dans des solutions de glucose de 1 à 5 % peuvent doubler leur glycémie en 15 mn, les Cyprinidés peuvent réellement boire les solutions nutritives [8].

Poursuivant les investigations de l'un de nous [9] nous avons recherché les modifications du taux du sucre sanguin chez la Carpe plongée dans une solution de glucose et étudié les voies d'absorption de cette substance. Les carpes d'expérience étaient immergées pendant 1 h dans une solution de glucose à 1 % aérée. La température était de 10, 12 ou 14°C suivant la saison. Après ce séjour les poissons lavés à l'eau pure étaient placés dans des aquariums spéciaux [10] permettant de porter et maintenir l'eau à une température déterminée. Nos prélèvements de sang veineux étaient effectués par ponction cardiaque. Le 1er avait lieu avant l'immersion dans la solution glucosée, le 2e après un séjour de 1 h dans celle-ci et immédiatement avant le retour en eau pure, les 3e, 4e et 5e à 24 ou 48 h d'intervalle. Les témoins placés dans de l'eau pure furent soumis aux mêmes manipulations.

Le dosage du sucre sanguin a été effectué par la méthode de Folin et Malmross. Nous avons utilisé un lot de 30 carpes de 250 à 350 g à jeun depuis un mois, dont :

1° 6 sujets témoins maintenus dans l'eau pure;

2° 24 sujets immergés dans la solution glucosée à 1 %, dont 15 carpes normales et 9 carpes qui avaient subi une section du tube digestif pratiquée au niveau de l'œsophage entre deux ligatures, afin de rendre impossible toute pénétration d'eau et d'aliment par voie digestive.

Les résultats du tableau I permettent de faire les constatations suivantes :

1° Les modifications de la glycémie accusées par les poissons plongés dans le bain glucosé sont, par rapport aux résultats fournis par les témoins, significatives. Elles sont indépendantes de la saison, de la température et du sexe.

TABLEAU I.

Glycémies en grammes pour 1 000.

Carpe.	Sexe.	Initiale.	A la sortie du bain.	1er jour suivant.	2e jour suivant.	4e jour suivant.	Saison et température de l'eau pure après le bain glucosé.
			A. *Carpes non opérées.*				
Témoin ...	♀	0,975	1,00	1,00	1,00	1,10	
Témoin ...	♂	0,800	0,750	0,800	0,750	0,700	
N° 1.....	♀	0,450	0,550	0,725	1,10	0,750	20°
2.....	♀	1,00	1,150	1,400	1,400	1,300	(mai-juin)
3.....	♂	0,550	0,950	1,00	1,150	0,800	
4.....	♂	0,700	0,750	0,950	1,00	0,750	
5.....	♂	0,525	0,675	1,350	1,175	1,00	27°
6.....	♂	1,00	1,100	1,650	0,850	0,700	(mai-juin)
7.....	♀	1,00	1,300	1,350	1,050	0,700	
Témoin ...	♂	0,625	0,700	0,650	0,625	0,650	
Témoin ...	♀	0,650	0,700	0,700	0,725	0,650	
N° 8.....	♀	0,625	0,875	1,350	0,900	0,700	20°
9.....	♀	0,650	0,800	0,950	0,850	0,850	(décembre-janvier)
10....	♂	0,600	0,650	0,950	0,800	0,750	
11.....	♂	0,500	0,750	0,900	0,800	0,750	
Témoin ...	♂	0,525	0,600	0,600	0,525	0,525	
Témoin ...	♀	0,400	0,450	0,400	0,400	0,500	
N° 12.....	♂	0,500	0,950	1,00	0,800	0,850	10°
13.....	♂	0,475	0,625	1,050	0,625	0,625	(novembre-janvier)
14.....	♀	0,475	0,700	0,950	0,950	0,800	
15.....	♀	0,625	0,750	1,00	1,00	1,00	
			B. *Carpes opérées.*				
N° 1......	-	0,600	0,800	0,750	0,600	-	
2......	-	0,500	0,800	0,800	0,625	-	
3......	-	0,550	0,900	0,800	0,675	-	
4......	-	0,800	1,200	1,100	0,950	-	14°
5......	-	0,925	1,150	1,100	1,00	-	(janvier-février)
6......	-	0,700	1,100	0,925	0,850	-	
7......	-	0,500	1,100	0,700	0,575	-	
8......	-	0,525	0,950	0,625	0,575	-	
9......	-	0,550	1,100	0,825	0,700	-	

2° Ce séjour de 1 h provoque immédiatement chez les carpes opérées et chez les carpes non opérées une très nette élévation du taux du sucre sanguin. La valeur de la montée glycémique varie avec les individus, mais les ordres de grandeur de celle-ci sont pour l'une ou l'autre des deux catégories de sujets, comparables. Donc du glucose dissous est absorbé au niveau des branchies. C'est celui-ci qu'on décèle en premier dans le sang. La glycémie peut ainsi être portée au double de sa valeur initiale, ce qui corrobore les résultats de Schuster-Woldan.

3° Chez les carpes opérées le taux du sucre sanguin cesse d'augmenter après la sortie de l'eau glucosée, la régulation glycémique s'amorce aussitôt

et 48 h après le retour en eau pure la glycémie a repris une valeur très voisine de son niveau initial.

4° Chez les carpes non opérées, l'élévation de la glycémie se prolonge après le retour en eau pure, et la flèche d'hyperglycémie se manifeste au cours du 1er ou du 2e jour suivant. La constance de ce fait est remarquable. On peut l'interpréter de la manière suivante : chez la carpe non opérée les deux voies de pénétration sont utilisées simultanément. Le sucre absorbé en quantité notable par la voie digestive sature la fonction glycogénopexique, il en résulte qu'une partie de cette substance traverse alors le foie sans y être retenue et n'arrive dans la circulation générale qu'un certain temps après la sortie de la solution du glucose. Par la suite, la régulation glycémique est lente.

(1) A. PUTTER, *Z. Allg. Physiol.*, Iéna, 1909, p. 147-242.
(2) WOLFF, *Internat. Rev. Gesamten Hydrobiol. Hydrograph.*, Leipzig, Klinkhardt, 1910.
(3) G. CHOMKOVIC, *Arch. Ges. Physiol.*, 211, 1926, p. 660-681.
(4) G. RANSON, *Ann. Inst. Océanogr.*, Paris, 4, 1927, p. 49-175.
(5) J. KRIZENECKY, *Biol. Generalis*, 1, 1925, p. 79-149.
(6) B. KOSTOMAROV, *Arch. Hydrobiol.*, 19, 1928, p. 331-365.
(7) A. KROGH, *Z. Vergleich. Physiol.*, 12, 1930, p. 668, Cité *in* C. M. MC CAY, *Ann. Rev. Biochem.*, 6, 1937, p. 446-468.
(8) E. SCHUSTERWOLDAN, *Z. Fisherei*, 34, 1936, p. 241-243 et 245-247.
(9) M. SECONDAT, *Thèse*, Toulouse, 1951.
(10) R. ROUX et M. SECONDAT, *Ann. Éc. Nat. Sup. Agron.*, Toulouse, 3, 1955, p. 115-118.

(*Station d'Hydrobiologie et de Pisciculture de l'E. N. S. Agronomique, Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Diagnostic chimique précoce de la grossesse par dosage des gonadotrophines urinaires.* Note (*) de MM. **Boris Rybak** et **Marc Levrier**, présentée par M. Robert Courrier.

La mise au point de la technique de fécondation artificielle de *Xenopus lævis* sans sacrifice du géniteur mâle, mettant en œuvre essentiellement de la gonadotrophine ([1]), avait suggéré de promouvoir une technique objective, rapide et économique de diagnostic précoce de la grossesse, indépendante des contingences d'un matériel biologique. C'est à une telle technique que nous venons d'aboutir.

Le principe consiste à soumettre l'échantillon d'urine à une dialyse préalable qui élimine les micromolécules (dont les corps toxiques), puis à précipiter la gonadotrophine en milieu salin dans la zone isoélectrique, enfin à hydrolyser en milieu acide la gonadotrophine de façon à libérer le galactose qui est alors dosé colorimétriquement. Comme, d'après Gurin ([2]), le taux de galactose dans la molécule de gonadotrophine est d'environ 12 %, on obtient la concentration en gonadotrophine en multipliant la valeur du galactose du dosage par ce coefficient.

Les résultats peuvent être donnés 11 à 14 h après l'obtention de l'échantillon; cette rapidité, essentiellement due à la dialyse sous pression ([3]), rend la technique plus avantageuse que les techniques chimiques de de Gennes et coll. ([4]) ou de Crooke, Butt et coll. ([5]) qui exigent de nombreuses manipulations.

Technique. — 50 ml d'urine sont filtrés sur papier, puis mis à dialyser en sac de collodion ([3]), ([6]) à la température du laboratoire contre de l'eau courante; cette dialyse est généralement achevée en 4-5 h (urine très décolorée). Des fractions aliquotes de cette urine dialysée sont prélevées qui serviront, les unes au dosage chimique, les autres à des contrôles biologiques (tests de Galli-Mainini et de Friedman-Brouha). Le dosage chimique se poursuit par une précipitation avec $(NH_4)_2SO_4$ saturé de façon à porter l'échantillon aux 2/3 de la saturation (opération conduite au froid en agitant lentement). La solution est alors amenée à pH 4,5 et laissée à précipiter 6-8 h à 4° C. Après quoi une centrifugation de 10 mn à 5 000 t/mn donne un culot blanchâtre qui peut être, soit repris par de l'eau bidistillée en vue d'une titration biologique (après une dialyse de 4 h), soit repris par H_2SO_4 N/1 pour l'hydrolyse. Celle-ci se fait le mieux à l'autoclave à 120° C pendant 30 mn après transfert quantitatif de chaque solution de dosage, à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille de nickel, dans un tube qui est finalement scellé à la flamme. Le produit d'autoclavage est alors quantitativement traité selon la technique de Sørensen et Haugaard ([7]) modifiée selon Vasseur ([8]) à l'orcinol sulfurique. La lecture photométrique se fait à 400 mμ. Parallèlement on a constitué une gamme étalon de galac-

tose et un blanc avec de l'eau distillée. Des séries de dosages contrôles ont été réalisées à partir d'urines masculines normales et d'urines additionnées de gonadotrophine chorionique commerciale ou hautement purifiée « Prégnyl ».

Résultats. — A la limite extrême, le dosage est sensible à partir de 30 μg de galactose, c'est-à-dire, par comparaison avec les titrations de gonadotrophine « Prégnyl », pour des concentrations approximatives de 1500 U. I. de gonadotrophine chorionique. Nous avons trouvé, pour des échantillons commerciaux de gonadotrophine, que :

60-70 μg de galactose d'hydrolyse correspondent à 3 000 U. I. de gonadotrophine;

100-150 μg de galactose d'hydrolyse correspondent à 5 000 U. I. de gonadotrophine;

$>$ 300 μg de galactose d'hydrolyse correspondent à 10 000 U. I. de gonadotrophine.

Ces chiffres représentent des valeurs approchées et non des valeurs absolues.

Chez la Femme, nous avons attentivement procédé à des contrôles de notre technique par des tests mettant en œuvre Batraciens et Lapines. Nous avons constaté que les hormones gonadotropes sont, par notre procédé, décelables dans les urines dès la fin de la *seconde semaine de grossesse*, soit vers le 35e jour du cycle menstruel, parfois le 30e jour même. Un taux de 40 μg de galactose hormonal dès les tous premiers jours d'un retard de règles signe un état de grossesse. Entre le 40e et le 60e jour gestatif le taux de galactose d'hydrolyse se situe entre 40 et 80 μg pour atteindre 100 μg environ le 100e jour et 3-400 μg entre le 100e et le 120e jour. C'est entre la 10e et la 12e semaine gestative que nous avons rencontré les taux les plus élevés en hormone gonadotrope. En moyenne, le taux de galactose hormonal se situe entre 200-300 μg vers la 12e semaine. C'est à partir de la 14e semaine que se marque l'amorce de la baisse du galactose d'hydrolyse, donc de l'hormone gonadotrope.

La technique est actuellement étendue à l'étude des fausses couches, des môles hydatiformes, des chorioépithéliomes et de la ménopause.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) B. Rybak et T. Gustafson, *Experientia*, 9, 1953, p. 25.
(2) S. Gurin, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 49, 1942, p. 48.
(3) B. Rybak, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 617.
(4) L. de Gennes, M. S. Mukhtar et J. Baillet, *Ann. Biol. clin.*, nos 7-9, 1955, p. 1.
(5) A. C. Crooke, W. R. Butt, J. D. Ingram et L. E. Romanchuck, *The Lancet*, 20 février 1954, p. 379.
(6) B. Rybak, *Bull. biol.*, suppl. 41, 1957.
(7) M. Sørensen et G. Haugaard, *Bioch. Z.*, 260, 1933, p. 247.
(8) E. Vasseur, *Acta chemica scand.*, 2, 1948, p. 693.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

BIOLOGIE. — *État actuel de la coloration du bec chez les Canards Pékin traités en 1956 à l'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki Campbell et chez leurs descendants.* Note de MM. **Jacques Benoit**, **Pierre Leroy**, Mme **Colette Vendrely** et M. **Roger Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection d'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki à des canetons Pékin a provoqué au niveau du bec de quelques femelles deux réponses indépendantes : une inhibition de la pigmentation jaune et une pigmentation mélanique importante. Ces deux phénomènes se sont reproduits sur plusieurs sujets des générations F1 et F 2, le premier dans les deux sexes, le second dans le sexe femelle seulement.

L'injection d'acide désoxyribonucléique (ADN) de Canard Khaki Campbell à des canetons Pékin a provoqué, dans la peau du bec de quelques femelles deux modifications pigmentaires indépendantes (1) : d'une part, la disparition du pigment jaune (caroténoïdes, identifiés par Lederer), constant chez le Pékin normal (2); d'autre part, l'apparition d'une pigmentation noire plus ou moins prononcée. Plusieurs des canetons des 1re et 2e générations issus des sujets injectés présentèrent, dès leur naissance, un bec « rose », totalement dépourvu de pigment jaune (3), (4). Nous avons constaté depuis lors que le bec de certaines canes F 1 et F 2 acquérait, après plusieurs mois, la pigmentation noire observée chez leurs ancêtres injectées. Nous précisons dans cette Note comment ont évolué ces deux caractères tant chez les sujets traités en 1956 que chez leurs descendants éclos en 1957 et 1958.

Disparition du pigment jaune. — 1° *Sujets injectés.* — Sur les 9 femelles injectées en 1956, 4 avaient perdu, à la suite des injections, la pigmentation jaune que présentait le bec à l'origine. Depuis lors leur bec est resté rose. Cette observation n'a été faite sur aucun des 132 canards et canes Pékin, nés en 1956 du même lot de reproducteurs, achetés par nous au même éleveur et dont 42, divisés en deux groupes, servirent de témoins à nos sujets injectés. L'un de ces groupes a été réservé à l'étude génétique et l'autre groupe conservé dans notre ferme expérimentale. Tous ces animaux n'ont jamais présenté que des becs jaunes.

2° *Descendants des sujets injectés.* — Les canards et canes injectés donnèrent, en 1957, 26 canetons F 1 (3). Sur ce nombre, 5 présentaient à l'éclosion un bec totalement dépigmenté, resté rose jusqu'à présent, et 14 un bec rose teinté de jaune qui, par la suite, devint normalement jaune. En 1958, nous distinguons deux groupes de reproduction pédigree :

a. Canetons nés de parents F 0 *croisés entre eux ou avec des femelles Pékin normales.* — Cette reproduction a donné 180 sujets de 1re génération dont 22 présentèrent à l'éclosion un bec rose et 50 un bec rose jaune (2) qui, plus tard, devint jaune. Les 22 becs roses sont restés dépigmentés,

sauf 2 qui avaient semblé roses à l'éclosion et devinrent jaunes ultérieurement.

b. Canetons issus de sujets F 1 *croisés entre eux ou avec des femelles Pékin normales.* — Sur 208 canetons de 2e génération (F 2), nous avons observé 11 sujets à bec rose et 74 à bec rose jaune. Comme précédemment, les canetons à bec teinté de jaune, devenus adultes, eurent tous un bec jaune normal. Seuls les canetons à bec franchement rose conservèrent la dépigmentation notée à l'éclosion; cependant l'un d'entre eux, dont le bec avait paru exempt de pigment, est devenu normalement jaune. L'absence des caroténoïdes dans la peau des becs roses ne s'explique pas par une carence alimentaire, toute précaution ayant été prise à ce sujet.

Aucun des 291 témoins, obtenus en pédigree durant les saisons de 195 et 1958, ne présenta de bec rose.

Signalons que, dans son étude génétique du Canard Khaki Campbell, R. Pero a pu établir (communication personnelle) que ce canard est porteur d'un facteur « rose », mais pas toujours à l'état pur, un certain pourcentage de sujets étant hétérozygotes pour ce facteur.

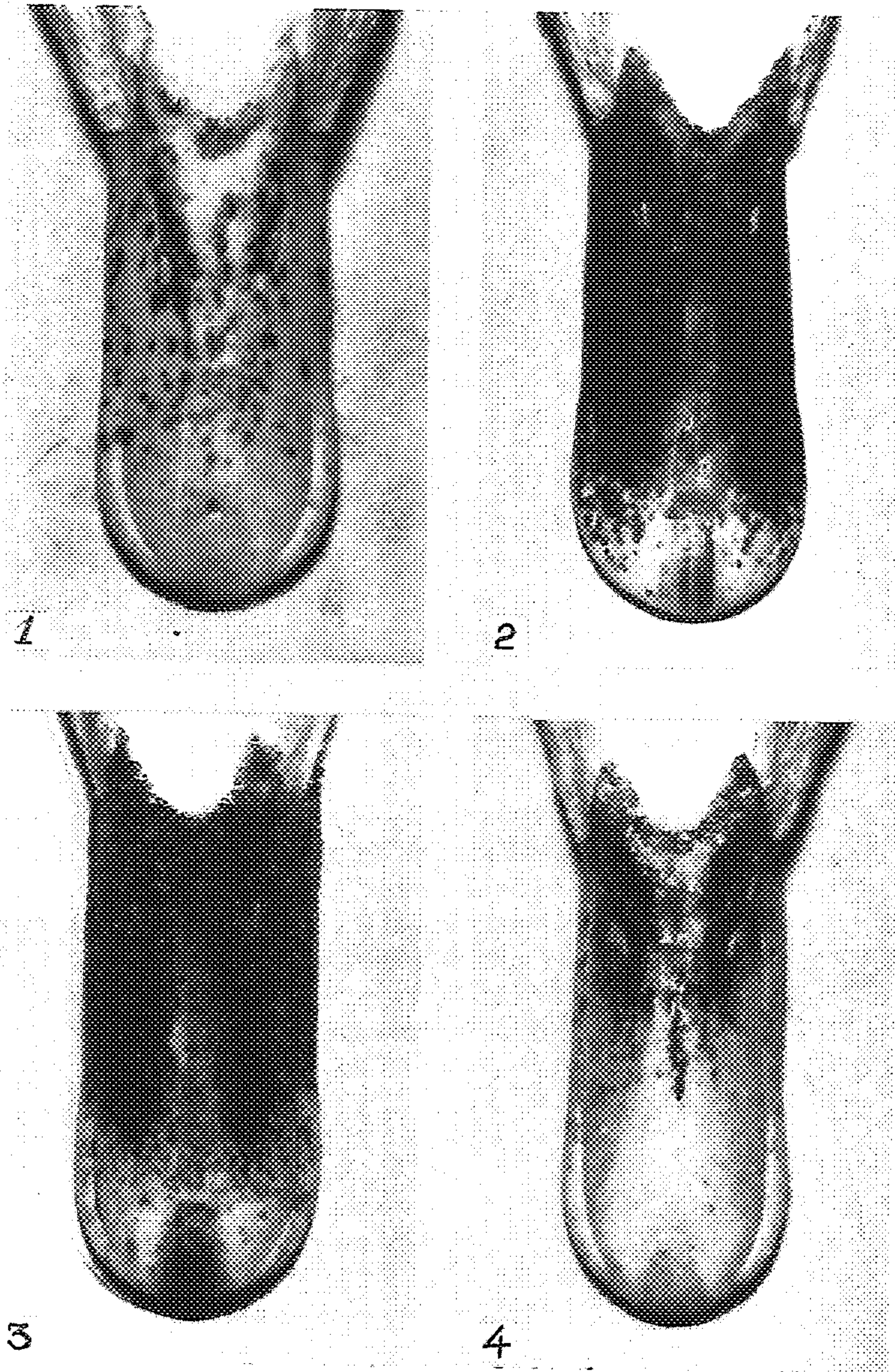
Pigmentation noire du bec. — La pigmentation noire observée sur le bec de quelques femelles injectées et sur celui de quelques sujets F 1 et F 2 peut apparaître sur un bec jaune ou rose, mais uniquement dans le sexe femelle. Elle se présente sous l'aspect de taches mélaniques, d'abord fines et nombreuses à la racine du bec, puis qui s'étendent, pour occuper parfois presque toute la surface de la mandibule supérieure (*fig.* 2 et 3). Cette surcharge mélanique, importante, existe actuellement chez chacune des 9 femelles injectées en 1956 et chez 8 sur 9 des femelles F 1 nées en 1957. Nous ne pouvons pas encore donner un état définitif des sujets F 1 et F 2 nés en 1958 qui en seront affectés. Précisons cependant que 14 sur 59 femelles F 1 et 14 sur 75 femelles F 2 ont déjà différencié une pigmentation noire assez accusée, du type de celle que nous avons observée chez certains de leurs parents (*fig.* 4).

Chez les femelles Pékin témoins, une pigmentation noire s'observe parfois, avec des différences sensibles par rapport à celle précédemment décrite : elle est moins fréquente, moins importante et souvent disséminée au hasard sur toute l'étendue du bec (*fig.* 1). En outre, elle apparaît plus tardivement : alors que 5 sur 9 de nos femelles injectées en 1956 présentaient, à 10 mois, un noircissement plus ou moins important du bec, les 21 femelles témoins ne montraient pas alors de pigmentation mélanique accentuée. Aucune des femelles témoins, écloses en 1958, ne présente encore de pigmentation notable.

De cet ensemble de faits se dégagent les notions suivantes :

1° l'ADN de Canard Khaki Campbell, injecté à des canards Pékin, entraîna la disparition définitive des caroténoïdes du bec chez 4 femelles injectées. Cette disparition du pigment jaune fut observée chez 35 de

MM. Jacques Benoit, Pierre Leroy, Mme Colette Vendrely et M. Roger Vendrely.



Pigmentation mélanique du bec chez : 1, cane Pékin témoin n° 5 553 (2 ans 1 mois);
2, cane F 0 25 injectée d'ADN de Khaki (2 ans 1 mois);
3, cane F 1 162 (1 an 8 mois); 4, cane F 2 10 313 (10 mois).

leurs descendants, que la reproduction ait été faite en croisant des F 0 ou des F 1 entre eux ou avec des femelles Pékin normales.

2° Le bec ne reste rose à l'âge adulte que s'il était totalement dépourvu de pigment jaune à la naissance. S'il est, au contraire, légèrement teinté à l'éclosion, il devient ensuite normalement jaune.

3° La surcharge mélanique, observée sur les canes injectées d'ADN et sur les femelles descendant de ces dernières, est plus précoce, plus fréquente et plus importante que celle que présentent parfois les femelles Pékin normales. Cette pigmentation est, en outre, différente quant à la forme et à la distribution des taches mélaniques.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320.

(2) Lorsque le pigment jaune disparaît, la peau du bec prend une teinte rose due au sang sous-jacent vu par transparence.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 448.

(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1049.

(*Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette et Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris; Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Les pigments d'*Artemia salina *L. Rapport entre la nature des pigments et le mode de reproduction des adultes.* Note (*) de Mlle **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

1. Les pigments. — On les décrira aux diverses étapes du développement.

1° *Pigments de l'œuf durable.* — Il convient de distinguer le pigment de la coque et le pigment de l'embryon.

a. Pigment de la coque. — Les œufs durables ont une épaisse coque brune. En traitant les coques brunes (ou les œufs entiers) par la potasse concentrée, on obtient une solution rouge-brun; en neutralisant cette solution, on obtient un précipité, qui, après lavage, dessiccation et dissolution dans la pyridine, présente le spectre d'absorption caractéristique des dérivés de l'hème. Le pigment brun de la coque est donc très probablement le dérivé d'une hémoglobine. Lochhead ([1]) a bien mis en évidence la corrélation entre la nature de la coque et l'avenir de la ponte : si la sécrétion est peu abondante et incolore les embryons éclosent très rapidement dans l'ovisac maternel; si elle est abondante et brune, les embryons entrent dans une période de longue diapause.

b. Pigment de l'embryon. — Needham ([2]) a signalé depuis longtemps la présence de caroténoïdes. En fait, il s'agit très probablement d'un pigment unique : ce pigment présente une seule bande d'absorption (située à 495 mμ dans l'alcool, à 500 mμ dans le chloroforme, à 480 mμ dans l'éther de pétrole); ce caractère suffirait à le différencier des caroténoïdes végétaux, qui présentent plusieurs bandes d'absorption, tandis que la présence d'une bande unique est caractéristique des caroténoïdes animaux [Lederer ([3])]. La position de la bande est sensiblement la même que dans le spectre de l'astacine, mais le pigment de l'embryon d'*Artemia* est jaune orangé, alors que l'astacine est rouge. Ce pigment se retrouve sans changement dans le nauplius après l'éclosion.

2° *Pigments des adultes.* — Les adultes peuvent être, soit incolores, soit diversement colorés (rouge vif, vert vif, brun). Dans ce cas leur couleur est due à des pigments dissous dans l'hémolymphe. Ce sont les seuls que nous décrirons ici.

Pigments rouges. — Lochhead ([4]), puis Gilchrist ([5]) ont déjà trouvé de l'hémoglobine dans le sang des adultes. Le sang des animaux rouges présente les bandes d'absorption de l'hémoglobine. Par microélectrophorèse sur papier, j'ai pu séparer deux pigments rouges distincts de vitesse de migration très différente : j'ai appelé R 1 celui qui migre le plus rapidement, R 2 le plus lentement. Ce sont probablement deux hémoglobines voisines, car leurs spectres d'absorption sont semblables. Ils ne sont pas toujours présents simultanément et leurs proportions relatives peuvent être très variables.

Pigments verts. — Les animaux verts et bruns doivent leur couleur à la présence d'un pigment vert, qui par électrophorèse migre à la même vitesse que R 2. Ce pigment est très probablement un mélange de chlorophylle *a* et *b* (bandes d'absorption à 645 et 690 mμ). La chlorophylle ne fait que masquer plus ou moins l'hémoglobine : un sang même très coloré en vert, présente toujours les bandes de l'hémoglobine.

PIGMENTS ET MODE DE REPRODUCTION DES ADULTES. — *Les pigments hémoglobiniques.* — Le pigment brun des coques des œufs durables étant un dérivé de l'hémoglobine, il semble *a priori* possible que la ponte d'œufs durables coïncide avec la présence d'hémoglobine dans le sang maternel. Gilchrist [5] a montré que l'hémoglobine apparaissait dans le sang quand le milieu s'appauvrit en oxygène. Opérant dans des milieux de salinité constante (eau de mer enrichie de 15 % de NaCl), j'ai obtenu les résultats suivants :

a. Élevages riches en algues vertes, donc très oxygénés : les femelles restent vivipares. En présence d'une teneur élevée d'oxygène, il n'y a pas formation d'hémoglobine, donc pas d'œufs durables.

b. Mêmes conditions que dans le cas précédent, mais on ajoute au milieu de culture du cytochrome C, en espérant que ce corps, apportant le groupement hème, favoriserait la synthèse de l'hémoglobine et, corrélativement, la ponte d'œufs durables. Les femelles restent vivipares : donc, quand l'oxygène est abondant, elles ne synthétisent pas l'hémoglobine, même si on leur fournit un corps très voisin, et ne pondent pas d'œufs durables.

c. Élevages abandonnés se nourrissant de bactéries en cultures spontanées, milieu pauvre en oxygène : malgré cela, les femelles restent incolores et vivipares. Le manque d'oxygène est nécessaire mais non suffisant : pour qu'il y ait synthèse d'hémoglobine et ponte d'œufs durables, les femelles doivent trouver dans leur nourriture les éléments nécessaires.

d. animaux provenant d'élevages en culture d'algues : on les transporte dans une solution saline pure additionnée de cytochrome C; après cinq ou six jours, 50 % des femelles pondent des œufs durables bruns.

Synthèse d'hémoglobine et ponte d'œufs durables dépendent donc de deux circonstances associées : la raréfaction de l'oxygène et l'apport alimentaire de substances favorisant la synthèse de l'hémoglobine.

La formation d'œufs à coques brunes peut être considérée comme un mode d'élimination de l'hémoglobine en excès. De quelle hémoglobine s'agit-il ? J'ai signalé précédemment qu'il y en avait deux; il semble que la ponte d'œufs durables soit due surtout à l'élimination de R 2 : en effet, les femelles ovipares contiennent seulement R 1, jamais R 2, tandis que les mâles présents dans les mêmes élevages contiennent R 2 en grande abondance.

La présence d'hémoglobine dans le sang, condition nécessaire à l'oviparité, n'est pas une condition suffisante comme le montre l'observation suivante : des artémies nourries de levure de bière (riche en cytochrome C)

et manquant d'oxygène, synthétisent abondamment l'hémoglobine mais restent vivipares. Pour que l'oviparité s'instaure, il faut qu'un autre facteur intervienne : la présence de caroténoïdes dans la nourriture.

Rôle des pigments caroténoïdes. — Dans l'observation *d* précédente les femelles devenant ovipares quand on les transporte sur une solution de cytochrome C pauvre en oxygène provenaient d'élevages sur cultures d'algues, riches en caroténoïdes. Leur alimentation précédente leur avait donc apporté des caroténoïdes en abondance.

Des femelles vivipares, d'abord nourries d'algues en milieu bien oxygéné, puis nourries de levures en milieu peu oxygéné, non seulement synthétisent alors l'hémoglobine, mais deviennent rapidement ovipares, grâce aux caroténoïdes acquis pendant la première période d'alimentation.

Inversement des femelles constamment privées d'algues (qui est pour elles la seule source alimentaire naturelle de caroténoïdes) peuvent synthétiser l'hémoglobine si on les nourrit de levures en milieu peu oxygéné, mais elles restent vivipares.

En première approximation, on peut avancer :

— que la synthèse d'hémoglobine par *Artemia salina* n'est possible que si le milieu manque d'oxygène et fournit certains matériaux alimentaires nécessaires;

— que l'oviparité n'apparaît que s'il y a synthèse d'hémoglobine, le pigment brun de la coque des œufs durables servant à éliminer l'excès d'hémoglobine R 2 chez la mère;

— que l'oviparité n'apparaît chez une femelle à hémoglobine que si cette femelle a reçu, à un moment quelconque, un apport suffisant de caroténoïdes alimentaires.

(*) Séance du 20 avril 1959.
(1) *Anat. Rec.*, 78, suppl. 75-76, 1940.
(2) *Br. J. exp. biol.*, 7, n° 4, 1930.
(3) *Thèse docteur ès sciences*, Paris, 1938.
(4) *J. Morph.*, 68, 1941, p. 593.
(5) *Proc. Roy. Soc.*, B, 143, 1954, p. 136.

BIOLOGIE. — *Contrôle humoral du développement post-embryonnaire* d'Æshna cyanea *Müll.* (*Insecte Odonate*). Note (*) de M. **François Schaller**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A part une Note préliminaire relative à un travail prématurément interrompu de D. Deroux-Stralla (1948) ([1]), les organes endocrines des *Odonates* n'ont pas fait l'objet de recherches d'endocrinologie expérimentale.

Dans la région où nous avons travaillé, la majorité des individus présente un cycle réparti sur trois ans : ponte à la fin de l'été, éclosion au printemps suivant et développement larvaire jusqu'à l'automne; puis arrêt pour une diapause hivernale que l'animal subit en général à l'avant-dernier stade larvaire (ADS), souvent aussi au dernier stade (DS). Le développement reprend dès la belle saison et les imagos apparaissent au début de l'été (Schaller, 1959) ([2]).

1° *Étude de la glande ventrale.* — Nous avons pu pratiquer des ablations et des implantations électives de glandes ventrales. Les résultats des ablations sont donnés par le tableau ci-dessous :

On voit que, quelles que soient les conditions dans lesquelles sont pratiquées les interventions, ADS ou DS, avant, pendant ou après la diapause ou même sur des larves sans diapause, l'ablation des glandes ventrales bloque le développement et aboutit à la formation de larves permanentes dans un très fort pourcentage. Le rendement est meilleur chez les animaux opérés au début d'un stade (il peut alors atteindre 80 %), ce qui indique que la plupart des insuccès sont dus au fait que les animaux ont déjà produit assez d'hormone au moment de l'opération.

Les larves permanentes peuvent vivre fort longtemps (500 à 550 jours), elles présentent un épaississement assez marqué de la cuticule et quelques indices d'une poursuite du développement interne (notamment dans les yeux composés), mais ne muent jamais.

L'implantation à des larves permanentes à l'ADS, âgées de 207 à 237 jours, de glandes ventrales prélevées sur des larves au DS a permis de rétablir la mue. Sur 10 larves ainsi traitées, toutes ont effectué leur mue dans un délai de 33 à 45 jours, 9 sont mortes au cours de la mue, une a survécu et a donné un imago normal.

2° *Étude des* corpora allata. — L'ablation de ces organes chez *Æshna* présente de grosses difficultés techniques. Nous avons donc opéré par implantation.

Les *corpora allata* ont été prélevés sur des adultes capturés dans la nature au cours du vol de pariade et implantés à des DS le jour même

de la dernière mue larvaire. Sur 9 individus greffés, nous avons obtenu les résultats suivants :

1 mort à 43 jours, présentait un début de métamorphose;

2 métamorphosés après 33 et 34 jours (durée DS : 33 jours chez les témoins);

1 mort sans muer, mais présentant sous sa vieille cuticule une mosaïque de territoires larvaires et imaginaux;

5 mués en un stade larvaire surnuméraire (de 14 à 20 jours), morts à ce stade.

On voit qu'*Æshna* réagit d'une manière tout à fait normale aux implantations tardives de *corpora allata* : inhibition plus ou moins complète de la métamorphose, avec éventuellement production de stades larvaires surnuméraires.

				Sort des opérés et des témoins				
Époque.	Stade (lors de l'opération).	Age (jours).	Nombre d'individus.	Larves perm.	Larves muant.	Durée stade (jours).	L. muant ap. diap.	Durée stade (jours).
Fin hiver	ADS	33 à 81	9	3	6	69 à 87	-	-
	Témoins		8	0	8	76 à 85	-	-
Automne	ADS	27 à 33	7	4	3	48 à 59	-	-
	Témoins		12	0	12	40 à 55	-	-
Automne	ADS	0 à 17	15	12	2	29 à 35	1	227
	Témoins		9	0	1	34	8	184 à 222
Début printemps	DS en diapause	100 à 188	5	2	-	-	3	241 à 263
	Témoins		5	0	-	-	5	230 à 262
Printemps	DS après diapause	2 à 3	4	2	2	61 à 62	-	-
	Témoins		14	0	14	51 à 67	-	-
Fin printemps	DS début métamorphose	10 à 22	8	6	2	51 à 53	-	-
	Témoins		11	0	11	34 à 42	-	-

3° *Étude du cerveau.* — L'activité endocrine du cerveau a été éprouvée avec succès par son action sur la diapause.

Nous avons greffé des cerveaux au début du mois de janvier et avons utilisé comme récepteurs 10 DS en diapause, âgés de 94 à 150 jours et comme donneurs des DS venant de muer. Ceux-ci avaient été obtenus après rupture de diapause à partir de larves à l'ADS, élevées en photopériode croissante. Au bout de 67 jours, 5 individus porteurs d'implantats amorçaient leur métamorphose et les 5 autres un peu plus tard. Les 5 DS-témoins, également en diapause et âgés de 120 à 157 jours au moment de la greffe sont restés inactifs.

On voit que le contrôle endocrine de ces Insectes archaïques se fait tout à fait suivant le schéma normal. De plus, ce matériel est le premier qui permette, par greffe de glandes ventrales, de rétablir le développement d'animaux chez qui il avait été bloqué pendant près de huit mois par ablation de ces organes,

(*) Séance du 20 avril 1959.
(1) D. DEROUX-STRALLA, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1277.
(2) F. SCHALLER, *Actes Soc. lin. Bord.*, 97, 1959, p. 121-134 (*Colloque sur les Métamorphoses*, Périgueux, Congrès de l'A.F.A.S., 1957).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Différentes espèces de chromoprotéine extraites de chloroplastes de tabac.* Note (*) de MM. **Jean Sirchis** et **Jacques Duranton**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On isole à partir de chloroplastes de tabac, un complexe chromoprotéique qu'il est possible de fractionner en deux espèces différentes par leur composition chimique et leur vitesse de sédimentation.

Les différences qu'on peut observer entre les spectres d'absorption de feuilles intactes et de dispersions homogènes de pigments dans l'eau indiquent qu'à l'état natif les pigments sont combinés au sein des chloroplastes à des fractions lipidiques et protéiques [1], [2]. Une hypothèse sur le mode d'association de ces différentes substances a été formulée par B. Hubert [3]. E. L. Smith [4] a isolé le premier à partir de chloroplastes des complexes chromoprotéiques renfermant l'ensemble des pigments. Il a pour cela utilisé les propriétés qu'ont les détergents de disperser les complexes lipoprotéiques en se substituant aux molécules de lipides. Takashima [5] et Chiba [6] par traitement à l'α-picoline ont obtenu deux protéines, l'une associée à la chlorophylle *a* et l'autre à la chlorophylle *b*, mais dans leurs conditions expérimentales les caroténoïdes apparaissent sous forme libre. Par ailleurs, dans ce travail, l'association chlorophylle protéine dont la labilité est montrée au moyen de l'électrophorèse sur papier et par des extractions ménagées avec des solvants organiques [7] semble résulter d'une adsorption.

En soumettant le produit extrait selon la méthode de E. L. Smith aux mêmes tests, nous avons constaté au contraire que les liaisons pigments-protéines n'étaient pas rompues.

Préparation du complexe. — L'extraction est opérée sur des chloroplastes intacts de tabac préparés d'après la méthode d'Arnon [8]. On ajoute à une solution de chloroplastes dans un tampon phosphate 0,01 M pH 7,8 un volume égal d'une solution de lauryl sulfate de sodium à 0,4 % dans le même tampon. Les meilleures conditions de l'extraction sont réalisées pour une concentration en chlorophylle de 200 μg/ml. La suspension est soumise pendant plusieurs heures à une agitation lente à 4°C et à l'abri de l'air. Une centrifugation à 20 000 g pendant 1 h permet alors de séparer le surnageant d'un culot incolore.

Fractionnement du complexe. — En soumettant ce surnageant, contenant 200 μg de chlorophylle par millilitre, au relarguage par le sulfate d'ammonium on constate la présence de deux fractions distinctes dont l'une précipite à 2 % de concentration saline, et l'autre à 6 %. Le surnageant final est incolore et ne contient que des traces d'azote. Les deux fractions peuvent également être préparées par sédimentation. On obtient en effet après une centrifugation à 60 000 g pendant 1 h un culot et un

surnageant dont les compositions sont respectivement identiques aux fractions précipitées à 2 et 10 % de sulfate d'ammonium.

Propriétés des deux fractions isolées. — Le tableau I donne la composition de chacune des deux fractions comparée à celle du complexe total et exprimée sous forme de rapports

$$\frac{\text{chlorophylle } a}{\text{chlorophylle } b}, \quad \frac{\text{xanthophylles}}{\text{carotènes}}, \quad \frac{\text{azote protéique}}{\text{chlorophylle } a+b}.$$

Des différences notables ont été constatées en ce qui concerne les proportions respectives des deux fractions en fonction de l'âge et de l'état physiologique de la plante, elles doivent être précisées par des études en cours.

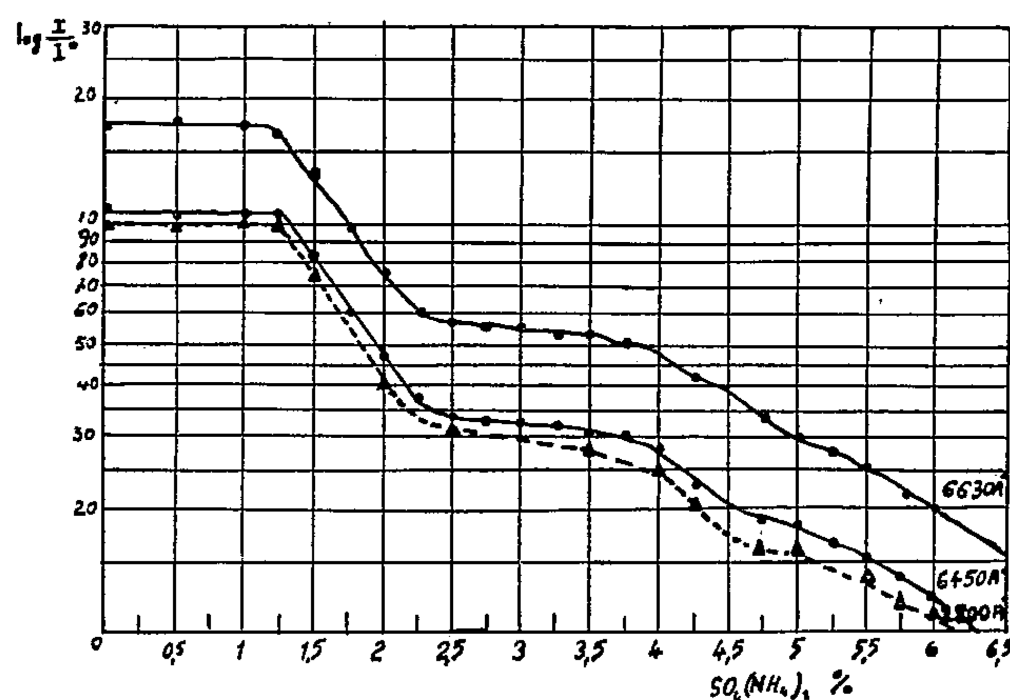


Fig. 1.

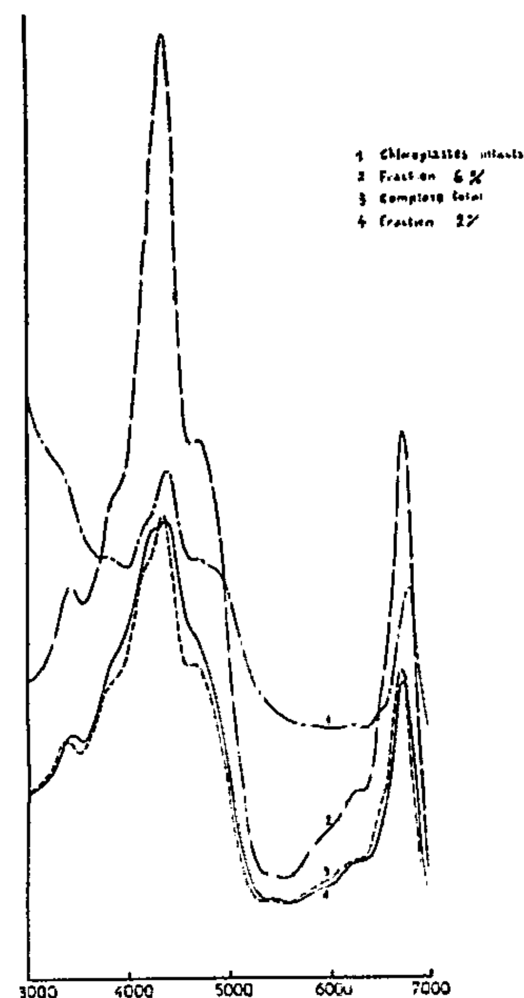


Fig. 2.

L'examen des courbes de relarguage montre (*fig.* 1) que la précipitation de la chlorophylle et des fractions protéiques est simultanée. Ce fait seul n'exclut pas cependant une modification des liaisons existantes au sein des chloroplastes entre protéines et pigments. Nous avons pour cette raison soumis des poudres sèches de différentes fractions du complexe à l'extraction par de l'hexane à — 80°. Alors que dans des conditions identiques les pigments libres sont immédiatement mis en solution, on constate l'absence totale d'extraction à partir des fractions du complexe, ainsi d'ailleurs qu'à partir de chloroplastes intacts.

Les maximums des spectres d'absorption du complexe total et de chacune des deux fractions sont confondus avec ceux des feuilles intactes à l'exception de celui de la chlorophylle dans le rouge qui est déplacé de 50 Å vers les faibles longueurs d'onde (*fig.* 2). Ce déplacement pourrait être la conséquence de la substitution dans le complexe du laurylsulfate de sodium

aux molécules de lipides. Les résultats obtenus ne permettent pas de se prononcer d'une façon certaine quant à la nature des liaisons existantes au sein des composés isolés. Des indications pourront être données à la suite d'études en cours à l'aide du microscope électronique et de la diffraction des rayons X.

TABLEAU I.

	$\frac{\text{Chlorophylle } a}{\text{Chlorophylle } b}$.	$\frac{\text{Xanthophylle}}{\text{Carotène}}$.	$\frac{\text{N protéique}}{\text{Chlorophylle } a+b}$.
Complexe total	2,5	2,1	0,8
		–	0,78
		1,92	0,74
Fraction précipitée à 2% de sel	2,5	2,4	0,5
		2,2	0,55
		–	0,4
Fraction précipitée à 10% de sel	2,5	1,35	1,9
		1,6	2,1

Compte tenu de ces réserves il est intéressant d'établir une relation entre les chromoprotéines décrites ci-dessus avec les deux types de structures mises en évidence par microscopie électronique [9] et les deux espèces protéiques isolées des chloroplastes par Sissakian [10].

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) R. A. Moss et W. E. LOOMIS, *Plant Physiol.*, 27, 1952, p. 370.
(2) A. FREY-WYSSLING et E. STEINMANN, *Biochim. Biophys. Acta*, 2, 1948, p. 254-259.
(3) B. HUBERT, *Rec. Trav. Botan. Neerland*, 32, 1936, p. 323.
(4) E. L. SMITH, *Science*, 88, 1938, p. 170.
(5) I. TAKASHIMA, *Nature*, 169, 1952, p. 182.
(6) J. CHIBA, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 1955, p. 83.
(7) D. R. ANDERSON, J. D. SPIKES et R. LUMRY, *Biochim. Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 298.
(8) D. I. ARNON, M. B. ALLEN et F. R. WHATLEY, *Nature*, 174, 1954, p. 394.
(9) A. J. HODGE, J. D. MC LEAN et F. V. MERCER, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 4, 1955, p. 605.
(10) N. M. SISSAKIAN, S. S. MELIC-SARKISSIAN et E. N. BESINGER, *Biokhimya*, 17, 1952, p. 626.

(Service de Biologie du Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les nucléotides acidosolubles de la glande mammaire de Brebis.* Note (*) de MM. **Robert Denamur**, **Guy Fauconneau** et Mlle **Geneviève Guntz**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le cadre de l'étude générale que nous poursuivons sur les composés puriques et pyrimidiques de la glande mammaire et du lait, nous présentons quelques résultats sur la composition en nucléotides acidosolubles de la glande mammaire de Brebis.

Les extraits trichloracétiques mammaires ont été chromatographiés selon Hurlbert et coll. (1) à 0-2° et l'identification des nucléotides réalisée selon les techniques précédemment décrites (2), (3), (4). Le lait résiduel dans la mamelle (après deux injections de 20 U. I. d'ocytocine) estimé par le dosage du lactose est négligeable; aussi, nous n'avons pas effectué de correction pour les nucléotides apportés par le lait.

L'histogramme représentant le fractionnement primaire sur Dowex 1 des nucléotides de la glande mammaire, est constitué par les différents composés déjà identifiés dans le lait (2) auxquels s'ajoutent quelques fractions particulières à la glande : le sommet E formé surtout du GMP 5′; le sommet E′, d'AX 2; le sommet F′, d'ADP 5′; le sommet L″, d'AX 5; le sommet O, de GTP 5′.

Les tableaux I et II indiquent les résultats obtenus qui peuvent être résumés de la manière suivante :

1° La composition nucléotidique de la glande mammaire dépend de son activité physiologique : gestation, lactation.

Les nucléotides de l'adénosine, de la guanosine et de l'inosine sont proportionnellement plus importants durant la lactation. Par contre les nucléotides de l'uridine, abondants à la fin de la gestation (61 % des micromolécules totales) n'atteignent que 24,9 à 29,5 % pendant la lactation. Les modifications les plus saisissantes sont celles du DPN des UDP acétyl-hexosamines et des UDP hexoses. Le contenu en DPN est mutiplié par 4 dans la glande sécrétante, ce qui est conforme aux résultats de Mc Lean (1958) (5) chez la Ratte. Les UDP acétyl-hexosamines sont particulièrement abondants peu avant la parturition, au moment où les protéines du colostrum, riches en hexosamines, sont synthétisées. Les variations des UDP hexoses résultent d'une part, d'une accumulation de l'UDP galactose avant la parturition (rapport UDP galactose/UDP glucose $\neq$ 1,9), et, d'autre part, de la diminution progressive de ce composé au cours de la lactation (UDP galactose/UDP glucose varie de 1/3 à 1/20e).

La très faible proportion de nucléotides triphosphates trouvée dans la glande mammaire peut provenir, soit d'une caractéristique de l'organe considéré [le cerveau est pauvre en nucléotides triphosphates, Mandel

et coll., 1958 ([6])], soit du temps (10 mn) qui s'écoule entre l'abattage et le broyage de la mamelle dans l'acide trichloracétique.

2° La composition nucléotidique de la glande mammaire en lactation ne ressemble pas à celle du lait sécrété.

TABLEAU I.

Évolution des différents composés nucléotidiques acidosolubles dans la glande mammaire de brebis en lactation.

(Comparaison avec les laits.)

$$\left(\frac{\text{D. O. pondérée à 260 m}\mu \times 100}{\text{D. O. P. totale à 260}}\right).$$

	Glandes mammaires en fin de gestation.		Glandes mammaires en lactation.				Lait de Brebis. — Écarts extrêmes.	
	48 h avant le part.	Quelques heures avant le part.	15e jour.	54e jour.	65e jour.	150e jour.	15e jour.	190e jour.
CMP	1,3	1,45	1,5	3,0	1,5	2,1	1,0	0,5
DPN	3,3	2,9	10,6	11,4	10,3	6,95	1,7	1,0
AMP	30,3	22,4	39,3	27,2	33,4	23,7	9,6	3,3
GMP	4,3	3,8	6,9	6,9	7,2	7,3	0,8	0,1
AX2	2,55	1,7	1,35	2,0	2,15	2,2	-	-
IMP	0,7	0,5	1,5	1,4	1,5	2,10	0,4	0,2
UMP	4,8	10,5	7,1	6,7	5,4	5,9	3,0	1,0
ADP	5,3	2,9	4,8	4,3	5,8	4,95	0,1	0,2
GDPM	1,2	0,85	0,8	1,6	1,5 (GDPM + GDPF)	1,25	4,0	2,5
GDPF	1,4	1,45	0,9	0,6		1,5	3,3	11,2
UDPAH	6,2	16,8	6,0	4,7	5,6	5,8	23,0	12,0
UDP Sucres	20,4	22,9	7,1	6,8	5,3	7,2	55,0	35,0
GDP	1,6	1,1	-	2,0	1,5	2,2	2,5	0,5
AX 5	1,4	1,1	3,0	4,3	3,4	3,9	8,0	0,5
UDP HU	3,3 (UDP HU + UDP)	1,3	1,8 (UDP HU + UDP)	2,75 (UDP HU + UDP)	1,0 (UDP HU + UDP)	1,5	3,0 (UDP HU + UDP)	2,0 (UDP HU + UDP)
UDP		1,9				1,0		
ATP	2,6	0,6	1,8	1,5	3,6	3,0	-	-
GTP	-	0,8	0,8	1,1	2,0	1,6	-	-
UTP ou PAPS	-	-	0,7	-	-	-	-	-

Des différences importantes existent dans les taux des nucléotides de l'adénosine (33 à 45 % des micromolécules totales dans la mamelle; 4 à 13 % dans le lait), et de l'uridine (24,9 à 29,5 % dans la glande; 72 à 78 % dans le lait).

La glande mammaire contient beaucoup moins de nucléotides liés à des sucres (15 %) (GDPM, GDPF, UDP acétylhexosamine, UDP hexose) que le lait qu'elle sécrète (80 % des micromolécules totales). Ceci est particulièrement net pour les UDP hexoses dont la teneur par 100 g de glande de Brebis est d'environ 20 μmol, alors que celle du lait va de 100 μmol en fin de lactation à 400 μmol dans le colostrum.

Les proportions relatives de l'UDP glucose et de l'UDP galactose sont différentes dans le lait et dans la glande (le rapport UDP galactose-UDP glucose est de 1/3 à 1/20e contre 1/1 à 4/1 dans le lait).

TABLEAU II.

Évolution des bases contenues dans les nucléotides acidosolubles au cours de la lactation.

	Glande mammaire en fin de gestation.		Glande mammaire en lactation.				Lait de Brebis. — Écart maximal.	
	48 h avant le part.	Quelques heures avant le part.	15e jour.	54e jour.	65e jour.	150e jour.	170e jour.	15e jour.
Micromolécules totales dans 100 g tissu ou 100 ml lait	248	468	312	264	315	195	400	200
	Micromolécules totales (%).							
Adénine	35,6	22,1	44,6	35	44,5	33,35	13	4
Guanine	9,3	6,8	10,25	13,5	15,1	14,8	7	14
Uracile	42,5	61,2	29,5	27,1	24,9	27,9	72	78
Cytosine	4,1	3,5	3,9	8,3	5,8	4,2	3	1
Inosine	1,2	0,8	2,7	2,6	2,7	3,7	0,3	0,4
DPN	2,15	1,8	7,5	8,0	7,4	4,8	0,8	0,9

Le contenu nucléotidique de la production laitière de 24 h représente 2 à 3 fois celui de la glande mammaire totale. Il en résulte que la glande mammaire en lactation doit être le siège d'une synthèse très active des nucléotides, nécessaires pour satisfaire les besoins en coenzymes, en précurseurs des acides ribonucléiques dont la teneur augmente dès la parturition, et pour compenser les pertes importantes de nucléotides dans le lait.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) R. B. HURLBERT, H. SCHMITZ, A. F. BRUMM et V. R. POTTER, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.
(2) R. DENAMUR, G. FAUCONNEAU et G. GUNTZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 492.
(3) R. DENAMUR, G. FAUCONNEAU et G. GUNTZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 652.
(4) R. DENAMUR, G. FAUCONNEAU et G. GUNTZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2820.
(5) P. MC LEAN, *Biochem. Biophys. Acta*, 30, 1958, p. 316.
(6) P. MANDEL, S. HARTH, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1843.
(7) A, adénosine; C, cytidine; G, guanosine; U, uridine; MP, monophosphate; DP, diphosphate; TP, triphosphate; X 2, X 5, composés liés en voie d'identification; M, mannose; F, fucose; AH, acétylhexosamine; HU, acides hexoroniques; DPN, diphosphopyridine nucléotide.

(*Institut National de la Recherche agronomique, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Influence de la concentration intracellulaire en phosphate* (^{31}P *et* ^{32}P) *sur la consommation d'oxygène d'une souche de* Proteus [1] *et de sa forme* L *fixée* [2]. Note (*) de MM. **Jean Guillaume**, **Roger Osteux**, **Jean Samaille** et **Jean-Claude Derieux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La respiration endogène des formes L fixées, plus faible que celle des formes normales correspondantes, peut être augmentée considérablement par l'incorporation de phosphate en culture; les deux formes se comportent sensiblement de la même manière, en ce qui concerne l'intégration du phosphate.

Au cours d'une étude sur le métabolisme comparé de *Proteus Ahmed* et de sa forme L fixée, nous avons constaté, suivant les concentrations en phosphate des milieux utilisés, des variations quantitatives importantes de la croissance des bactéries et de leur métabolisme en fiole de Warburg. Nous rapportons ici des résultats qui établissent une relation entre la quantité de phosphate intracellulaire et la consommation d'oxygène, en l'absence de substrat.

Mode opératoire. — Les cultures de la souche de *P. Ahmed* ont été réalisées sur le milieu suivant : tryptose, 1 %; glucose, 0,4 %; extrait de viande, 0,3 %; extrait de levure, 0,3 %; chlorure de sodium, 0,5 %. Les formes L sont ensemencées sur le même milieu additionné de 10 % de sérum de cheval dialysé et de 500 unités par millilitre de pénicilline; des solutions de phosphate, de concentrations variables, sont ajoutées stérilement. Les milieux sont ensemencés à partir de cultures en phase exponentielle et incubés de 6 à 18 h à 37° C. Les cellules sont centrifugées à 5 000 g durant 20 mn à 5° C et lavées deux fois avec des solutions de phosphate de même force ionique que celle du milieu de croissance; dans ces conditions, seules les formes L de plus de 1 μ sédimentent [3]. Les consommations en oxygène sont mesurées en fioles de Warburg à 37° C et, sauf indication spéciale, en présence de tampon phosphate, 0,14 M à pH 7,2, en atmosphère d'air; le volume total du liquide par fiole étant de 3 ml et l'azote bactérien mis en jeu variant entre 0,35 et 1,4 mg; l'azote total est dosé par la microméthode de Kjeldahl effectuée sur le contenu de chaque fiole de Warburg. Le ^{32}P est ajouté sous forme de phosphate disodique, en quantité telle qu'il détermine au compteur de Geiger 200 000 à 400 000 impulsions par minute et par millilitre de solution.

a. Incorporation du phosphate en culture. — La quantité de phosphate incorporé est, entre certaines limites, proportionnelle à la concentration en phosphate du milieu de croissance (*fig.* 1); ramenés au poids d'azote total microbien, les résultats sont semblables pour la forme normale et la forme L. Le phosphate accumulé est solidement lié et la fraction éliminée par lavage avec des solutions isotoniques ou hypertoniques de phosphate ou de chlorure de sodium est faible.

Les consommations d'oxygène « endogènes » (c'est-à-dire en l'absence de substrat oxydable surajouté) des cellules qui ont incorporé des quantités variables de phosphate sont indiquées sur la figure 2. La quantité d'oxygène utilisée est proportionnelle à la quantité de phosphate incorporé.

L'étude des surnageants montre que l'augmentation de la consommation d'oxygène n'est pas liée à la lyse des cellules.

b. Incorporation du phosphate par les bactéries non proliférantes. — Lorsque les cellules lavées sont mises en suspension dans une solution de phosphate, l'incorporation est très rapide : à 0° C, le taux de phosphate intégré est maximum en moins de 5 mn pour les formes normales, en 10 mn pour les formes L (tableau I). Les quantités de phosphate incorporé, ramenées au poids d'azote bactérien, sont nettement plus grandes pour les

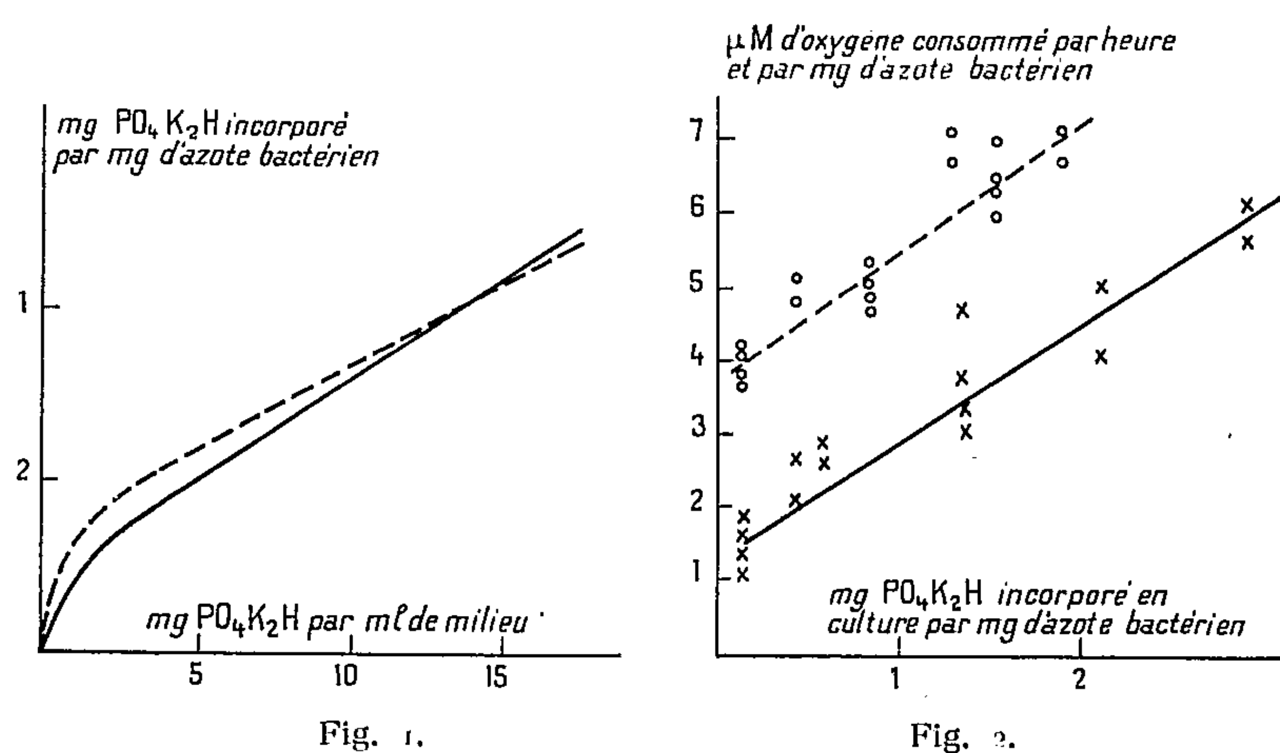


Fig. 1. Fig. 2.

formes L que pour les formes normales; cette différence peut s'expliquer par le fait que le rapport volume cellulaire/azote bactérien est environ 4 fois plus élevé pour les formes L que pour les formes normales de la bactérie. D'autre part, le phosphate intégré par les bactéries non proliférantes est facilement extrait par lavage.

TABLEAU I.

Intégration du phosphate par les bactéries non proliférantes après 10 mn *de contact à* 0°C.

Les résultats sont exprimés en microgrammes de phosphate intégré par milligramme d'azote bactérien.

Concentration en phosphate (µg/ml).	*P. Ahmed.*		Forme L.	
	5 000.	20 000.	5 000.	20 000.
Expérience I	57	155	100	470
» II	67	180	120	505
» III	51	150	110	485

La consommation endogène d'oxygène a été étudiée en fonction du phosphate « échangeable »; les bactéries sont cultivées sur milieu pauvre en phosphate, puis mises en contact, en fiole de Warburg, avec des concentrations variables de ce sel. Pour la forme normale, la consommation d'oxygène n'est pas influencée par des concentrations de phosphate allant de 1000 à 40 000 µg/ml. Par contre, la forme L présente une consom-

mation d'oxygène maximale pour les concentrations situées entre 20 000 et 40 000 µg/ml (*fig.* 3). Ce fait ne peut être expliqué par une destruction des cellules; en effet, si les formes L sont mises en suspension dans une solution contenant 500 µg de phosphate par millilitre, et qu'après 1 h d'agitation, on ramène la concentration à 20 000 µg/ml, la consommation d'oxygène devient la même que celle d'une suspension faite immédiatement dans la solution la plus concentrée.

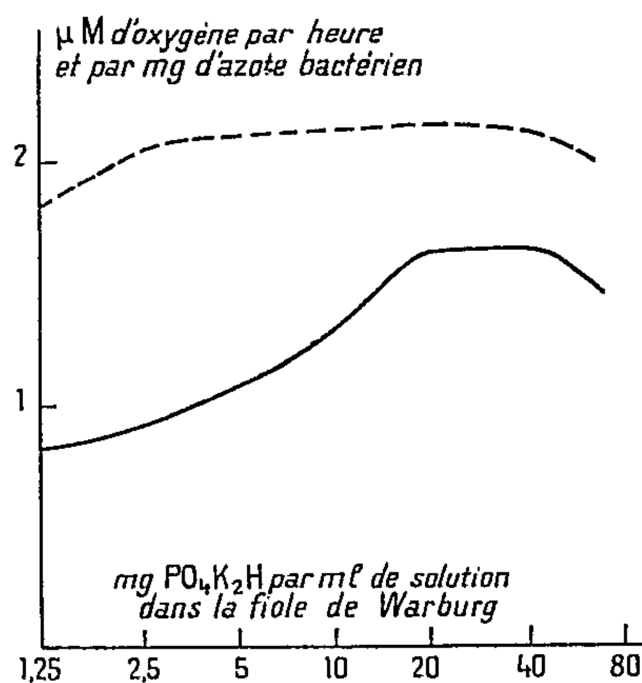


Fig. 3.

Conclusion. — Les variations de la respiration « endogène » des cellules ayant incorporé plus ou moins de phosphate, en culture, sont superposables chez *Proteus Ahmed* et sa forme L. Au contraire, alors que les échanges de phosphates sont semblables pour les deux formes, la forme L, en opposition avec la forme normale, est très sensible à la concentration en phosphate du milieu extérieur.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) Il s'agit de la souche *Proteus Ahmed* qui nous a été fournie par le Professeur Tulasne de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

(2) Nous entendons par forme L fixée, les sphéroplastes induits en présence de pénicilline, et ne réversant pas vers la forme normale par subcultures sur milieux sans pénicilline.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1469.

(*Institut Pasteur, Lille.*)

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MAI 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. **MAURICE ROY** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *Some examples of french aeronautical research. Wright Brothers memorial lecture* 1958.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **PIERRE-PAUL GRASSÉ** :

PIERRE HUARD et JEAN THÉODORIDÈS : *Cinq parasitologistes méconnus.*

JEAN-VICTOR AUDOUIN. *Journal d'un étudiant en médecine et en sciences à Paris sous la Restauration* (1817-1818). Texte inédit. Introduction et notes par JEAN THÉODORIDÈS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie serbe des sciences. Institut de la Langue serbo-croate. *Monographies.* Tome CCCXVIII. *Dictionnaire botanique de noms de plantes, scientifiques et populaires, accompagnés de noms correspondants en russe, anglais, allemand et français*, par DRAGUTIN SIMONOVIĆ.

2° Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti. *Prodromus flore briofita Jugoslavije*, par ZLATKO PAVLETIĆ.

3° Id. *Trsteno. Arboretum i stanica Instituta za eksperimentalno šumarstvo Jugoslavenske akademije* (*Trsteno. Arboretum et station de l'Institut de sylviculture expérimentale de l'Académie Jougoslave*), par ALEKSANDAR UGRENOVIĆ.

4° Id. PETAR NOVAK. *Kornjaši Jadranskog primorja.* (*Coleoptera*) (*Coléoptères des rives de l'Adriatique*).

5° Id. BRANIMIR GUŠIĆ. *Noviji pogledi u terapiji ozene* (*Nouveaux points de vue pour le traitement de l'ozène*).

6° Id. JOVAN HADŽI. *Novi pogledi u filogeniji metazoa* (*Nouveaux points de vue sur la phylogenèse des métazoaires*).

7° Id. VALE VOUK. *Problemi agrobiološkog iskoriščivanja mrkog ugljena* (*Problèmes de l'utilisation agrobiologique de la houille sombre*).

8° Id. I. TOMAŠEC. *O problemu etiologije i patogeneze zarazne vodene bolesti šarana* (*Sur le problème de l'étiologie et de la pathogenèse de l'hydropisie infectieuse de la carpe*).

9° Id. ALEKSANDAR UGRENOVIĆ. *Arhitektonika živoga stabla* (*Architectonique de l'arbre vivant*).

10° Id. JOSIP GOLDBERG. *O recentnim fluktuacijama naše klime* (*Sur les fluctuations récentes de notre climat*).

11° Id. BRANIMIR GUŠIĆ. *Nova istraživanja o patofiziologiji i terapiji akutnih korozija jednjaka* (*Nouvelles recherches sur la pathologie et le traitement des corrosions aiguës de l'œsophage*).

12° Id. FRANJO KOGOJ. *O postanku nekih bolesti* (*Sur l'origine de quelques maladies*).

13° Id. MILISLAV DEMEREC. *Dva predavanja o genetici mikroorganizma* (*Deux leçons sur la génétique des microorganismes*).

14° Id. RADOVAN VERNIĆ. *Historijski korijeni Keplerove « Astronomia Nova »* (*Les racines historiques de l' « Astronomia nova » de Kepler*).

15° *Studies on the inhibitory effects of sugars upon plant roots*, by GÖRAN STENLID (Thèse, Uppsala).

16° *Studies on partially hydrolyzed dextran with special reference to its use for plasma volume determinations in man*, by LENNART JACOBSSON (Thèse, Uppsala).

17° *Studies on sialic-acid-containing glycoproteins*, by LARS ODIN (Thèse, Uppsala).

18° *Studies on the interaction of zinc and other bivalent metals with the contractile element in glycerol-extracted muscle. With special reference to the relaxing effect of zinc*, by K. A. PAUL EDMAN (Thèse, Uppsala).

19° *A clinical study of the haemagglutination reaction in tuberculosis*, by JAN SPÅNGBERG (Thèse, Uppsala).

20° PORZIA LORENZA LOMBARDI. 1° *Comportamento della razza « TG » e rispettivi incroci con la razza « AP » in diverse provincie d'Italia*; 2° *Cultivar di* Morus Alba *e* M. Nigra *esistenti nella stazione agraria sperimentale di Ascoli Piceno.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE — *Calcul des aqueducs des bassins de Radoub.*

Note (*) de M. **Léopold Escande.**

1. Un aqueduc A_nB prenant l'eau dans la mer, en A_n, alimente le bassin par son extrémité B et par des dérivations latérales 1′, 2′, ..., $(n-1)'$.

2. Soit H_1 la charge en A_1, vis-à-vis du bassin, $K_1Q_1^2$ et $K'_1Q'^2_1$ les pertes de charge dans les tronçons 1 et 1′, y compris l'énergie cinétique au débouché dans le bassin que nous supposons entièrement perdue, $K_{11'e}Q_2^2$, la perte de charge dans une conduite unique qui, sous la charge H_1, absorberait le débit $Q_2 = Q_1 + Q'_1$, on a

$$H_1 = K_1Q_1^2 = K'_1Q'^2_1 = K_{11'e}Q_2^2$$

et, par suite

$$K_{11'e} = \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_1}} + \frac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}, \qquad Q_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K_1}}, \qquad Q'_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K'_1}}.$$

3. De même, si H_2 désigne la charge en A_2, $K_2Q_2^2$ et $K'_2Q'^2_2$ les pertes de charge dans A_2A_1 et dans 2′, $K_{2e}Q_2^2$ la perte de charge dans la conduite unique équivalente au système $A_2A_1 - 1 - 1'$, on a

$$H_2 = (K_2 + K_{11'e})Q_2^2 = K_{2e}Q_2^2 = K'_2Q'^2_2,$$

d'où

$$K_{2e} = K_2 + K_{11'e}.$$

4. Soit $K_{22'e}Q_3^2$ la perte de charge dans la conduite unique équivalente à l'ensemble des deux systèmes constitués par 2′, d'une part, et A_2A_1—1—1′, d'autre part, on a

$$H_2 = K_{22'e}Q_3^2 = K_{2e}Q_2^2 = K'_2Q'^2_2, \qquad \text{avec} \quad Q_3 = Q_2 + Q'_2,$$

d'où l'on déduit

$$K_{22'e} = \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_{2e}}}\right]^2} = \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2 + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_1}} + \frac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}}}\right]^2},$$

$$Q_2 = Q_3\sqrt{\frac{K_{22'e}}{K_{2e}}}, \qquad Q'_2 = Q_3\sqrt{\frac{K_{22'e}}{K'_2}}.$$

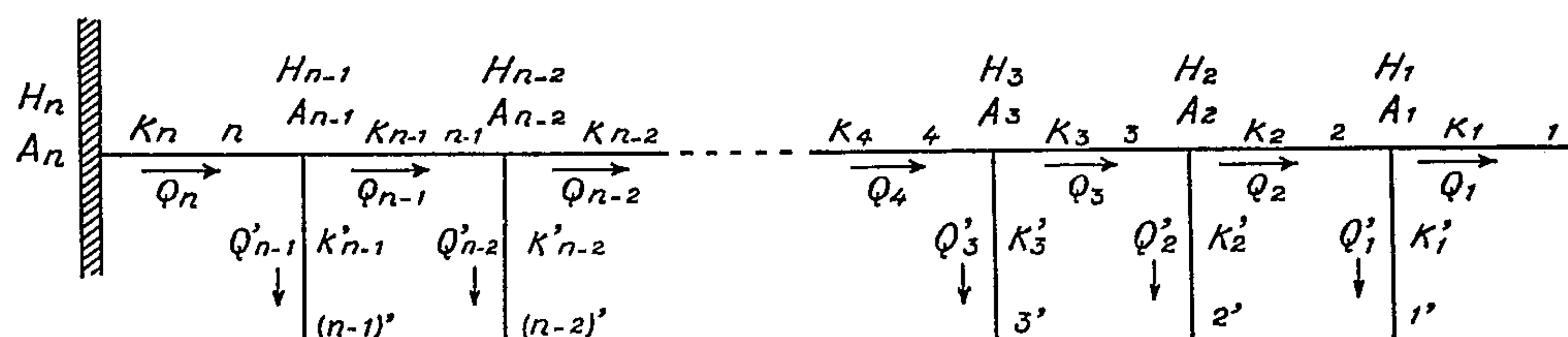
5. Si l'on passe au point A_3 où la charge est H_3, on a, avec des notations analogues aux précédentes :

$$H_3 = K_{33'e} Q_4^2 = K_{3e} Q_3^2 = (K_3 + K_{22'e}) Q_3^2 = K'_3 Q'^2_3,$$
$$K_{3e} = K_3 + K_{22'e},$$

$$K_{33'e} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_3}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_3 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_2}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_2 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_1}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}}}\right]^2}}}\right]^2},$$

$$Q_3 = Q_4 \sqrt{\frac{K_{33'e}}{K_{3e}}}, \qquad Q'_3 = Q_4 \sqrt{\frac{K_{33'e}}{K'_3}}.$$

6. De proche en proche, on arrive ainsi à l'extrémité amont A_n de l'aqueduc débouchant dans la mer où existe une charge H_n vis-à-vis du bassin.



Soit Q_n le débit absorbé par l'aqueduc, on a, avec les notations de la figure

$$(a) \qquad H_n = K_{ne} Q_n^2,$$

$$(b) \qquad K_{ne} = K_n + K_{(n-1)(n-1)'e},$$

$$(c) \qquad K_{(n-1)(n-1)'e} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_{n-1}}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_{n-1} + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_{n-2}}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_{n-2} + \dfrac{1}{[\ldots\ldots]^2}}}\right]^2}}}\right]^2},$$

$$Q_{n-1} = Q_n \sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{(n-1)e}}}, \qquad Q'_{n-1} = Q_n \sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K'_{n-1}}},$$

$K_{(n-1)e}$ étant obtenu en remplaçant n par $n-1$ dans les relations (*b*) et (*c*).

On déduit de ces formules le débit total Q_n pénétrant dans le bassin.

7. Q_n étant ainsi connu, il est facile d'en déduire les divers débits Q et

les charges H; on a, en effet

$$Q_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K_1}}, \qquad Q'_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K'_1}},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$Q_{n-1} = Q_n\sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{(n-1)e}}}, \qquad Q'_{n-1} = Q_n\sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K'_{(n-1)}}},$$

$$Q_n = \sqrt{\frac{H_n}{K_{ne}}}.$$

On en tire, par multiplication membre à membre :

$$Q_1 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{22'e}K_{11'e}}{K_{ne}K_{(n-1)e}\ldots K_{2e}K_1}}, \qquad Q'_1 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{22'e}K_{11'e}}{K_{ne}K'_{n-1}\ldots K'_2 K'_1}},$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{22'e}}{K_{ne}K_{(n-1)e}\ldots K_{2e}}}, \qquad Q'_2 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{22'e}}{K_{ne}K'_{n-1}\ldots K'_2}},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$Q_{n-1} = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne}K_{(n-1)e}}}, \qquad Q'_{n-1} = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne}K'_{n-1}}}.$$

Les charges sont alors données par les relations.

$$H_1 = H_n\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{11'e}}{K_{ne}K_{(n-1)e}\ldots K_{2e}} = H_n\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{11'e}}{K_{ne}K'_{n-1}\ldots K'_2},$$

$$H_2 = H_n\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{22'e}}{K_{ne}K_{(n-1)e}\ldots K_{3e}} = H_n\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}\ldots K_{22'e}}{K_{ne}K'_{(n-1)e}\ldots K'_3},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$H_{n-1} = H_n\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne}} = H_n\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne}},$$

(*) Séance du 27 avril 1959.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Sur les réactions de défense chimiques chez les Orchidées.* Note (*) de MM. **Ernest Gäumann** et **Heinz Kern.**

Le fait que les bulbes de certaines Orchidées sont dotées de réactions de défense antiinfectionnelles fut remarqué pour la première fois par Noël Bernard ([1]). Il cultiva le champignon des mycorrhizes, *Rhizoctonia repens* Bern., en boîte de Petri sur gélose nutritive; à quelque distance à l'avant du mycélium en train de croître, il déposa des fragments de bulbes de *Loroglossum hircinum* (L.) Rich. obtenus stérilement et constata que les hyphes étaient arrêtées *devant* le fragment de bulbe. Gäumann ([2]) a publié deux photographies d'essais identiques. Étant donné que, seuls, les bulbes vivants peuvent produire des zones d'inhibition de ce genre, on en conclut que ce sont uniquement ces organes en vie qui sont pourvus de réactions de défense antiinfectionnelles. Ces constatations furent confirmées plus tard par Nobécourt ([3]).

Depuis quelques années nous avons tenté de déterminer la nature chimique des substances inhibitrices élaborées au cours des réactions de défense [Gäumann et Jaag ([4]); Gäumann, Braun et Bazzigher ([5])]. Disposant d'*Orchis militaris* en abondance, nous l'avons préféré pour nos recherches au *Loroglossum hircinum.*

*Substances nouvellement élaborées dans les bulbes d'*Orchis militaris *pendant l'infection.* — Pendant l'infection causée par le *Rhizoctonia repens* plusieurs substances sont nouvellement élaborées dans les bulbes d'*Orchis militaris.* Parmi elles on retrouve régulièrement l'alcool *p*-hydroxybenzylique ($C_7H_8O_2$; P. M. 124) et l'orchinol ($C_{16}H_{16}O_3$; P. M. 256, dont la constitution n'est pas encore entièrement établie, mais se trouve correspondre vraisemblablement à un cryptophénol d'un nouveau type). Dans des bulbes sains, ces deux substances ne peuvent pas être decelées; on n'en trouve pas de trace, même au moyen de méthodes révélant la présence de 0,1 γ, comme la chromatographie sur papier. Par contre, l'orchinol se décèle, dans les bulbes infectés, à des doses d'environ 3 g par kilogramme de bulbes [Boller, Corrodi, Gäumann, Hardegger et al. ([6]); Gäumann et Kern ([7])]. L'action antibiotique de l'alcool *p*-hydroxybenzylique est faible; aussi sa signification dans le métabolisme de défense des bulbes d'*Orchis* doit-elle être encore étudiée (jouerait-il le rôle de précurseur de l'orchinol ?) Par contre, l'orchinol a, lui, des propriétés fongistatiques prononcées envers le *Rhizoctonia repens* et peut produire des zones d'inhibition semblables à celles dues naturellement aux fragments de bulbes; il fait donc figure d'un des anticorps recherchés.

Tissus pouvant élaborer de l'orchinol. — Chez l'*Orchis militaris*, les bulbes ne sont pas les seuls à pouvoir synthétiser de l'orchinol en réponse à une infection. Les tissus de la tige et ceux des racines ont les mêmes capacités.

Toutefois, les racines infectées ne contiennent que peu d'orchinol, moins que 1 % du contenu des tissus de bulbes infectés. Ce faible taux ne suffit donc pas à protéger les racines d'une nouvelle infection de *Rhizoctonia repens*. Par contre, ce champignon ne s'établit que rarement dans les bulbes et seulement dans une partie très limitée.

Plantes pouvant élaborer de l'orchinol. — En plus de l'*Orchis militaris*, *Aceras anthropophora* (L.) R. Br., *Anacamptis pyramidalis* (L.) Rich., *Loroglossum longibracteatum* (Biv.) Moris, *Orchis Morio* L. et *Serapias neglecta* Not. sont aussi en mesure de synthétiser de l'orchinol en réponse à une infection provoquée par le *Rhizoctonia repens*, alors que cette faculté manque à l'*Orchis ustulata* L. et au *Loroglossum hircinum* (L.) Rich. Comme les bulbes de ces deux Orchidées sont, en dépit de cette défection, capables de provoquer des zones d'inhibition typiques, on peut en conclure que leurs réactions de défense chimiques sont dues à d'autres substances.

Spectre des antigènes. — Outre l'espèce *Rhizoctonia repens*, *Didymella exitialis* (Mor.) E. Müll., *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr., *Ophiobolus graminis* Sacc. et *Orcheomyces hircini* Nobec. sont également capables de produire des antigènes, c'est-à-dire qu'ils sont en mesure de déclencher la synthèse de l'orchinol dans les bulbes d'*Orchis militaris*. Ils produisent donc la ou les substances qui mettent en marche la synthèse de l'orchinol. Par contre, l'*Aspergillus niger* v. Tiegh. et le *Rhizoctonia solani* Kühn n'ont pas cet effet inducteur. Cette dernière espèce est donc, d'une part sensible à l'orchinol et, d'autre part, incapable de provoquer la synthèse de cette substance.

Spectre d'inhibition de l'orchinol. — Parmi les bactéries, le *Bacillus subtilis* Cohn et le *Staphylococcus aureus* Rosenb. sont sensibles à l'orchinol, alors qu'*Escherichia coli* (Mig.) Cast. ne l'est pas. Parmi les champignons dont la croissance est inhibée par l'orchinol, citons l'*Alternaria tenuis* auct., le *Botrytis allii* Munn., le *Botrytis cinerea* Pers., le *Coniothyrium diplodiella* (Speg.) Sacc., le *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr. et le *Rhizoctonia solani* Kühn. Le spectre d'inhibition de l'orchinol est donc relativement étendu et peu spécifique. La première infection qui déclenche la formation d'orchinol protège ensuite les tissus non seulement des infections homologues ultérieures, mais lui procure encore une protection polyvalente contre toute une série de parasites secondaires et de saprophytes.

Durée de la protection induite. — L'orchinol persiste pendant des mois dans les tissus des bulbes infectés, ce qui fait qu'ils restent très longtemps protégés par la première infection qui déclencha la formation d'orchinol. La réaction de défense chimique amène ainsi une immunité acquise.

Considérations générales. — Selon la définition classique de la médecine humaine et vétérinaire, l'orchinol ne ferait pas partie des anticorps, car la médecine ne connaît comme anticorps que les globulines γ et leurs proches parents, et, de ce fait, réserve la dénomination « anticorps » à ce groupe de substances. L'orchinol appartient de par sa nature chimique

à un tout autre groupe; sa constitution est beaucoup plus simple et il possède une spécificité plus faible sous tous les rapports. Ainsi les réactions de défense des bulbes d'*Orchis militaris* ne sont pas différenciées selon les microorganismes qui les ont provoquées. Les bulbes d'Orchis ne savent répondre que par oui ou par non. S'ils répondent, ce n'est que par la formation d'orchinol, quel que soit l'antigène qui déclenche la réaction. La protection induite est limitée à un espace topographique très petit; son efficacité ne va que jusqu'où diffusent, par voie cellulaire, l'excitation et sa réponse. Un foyer local ou localisé ne peut donc que créer une barrière d'immunité autour de lui, c'est-à-dire une immunité des tissus environnants, mais il est incapable de rendre toute la plante réfractaire. En dépit de cette moindre « valeur biologique » en comparaison avec les globulines γ des représentants les plus évolués du règne animal, nous aimerions appeler l'orchinol un véritable anticorps induit, et ceci à cause de sa genèse et de sa signification fonctionnelle. La notion classique médicinale de l'anticorps doit être saisie dans un sens plus large, en abandonnant la restriction portant sur *un groupe déterminé* de substances et en ne mettant l'accent que sur *la fonction* de la substance nouvellement élaborée : sous le nom d'anticorps, au sens biologique, nous entendons une substance de défense, de constitution définie, nouvellement élaborée par l'hôte en réponse à un agent infectieux et qui nuit à l'organisme qui déclencha sa formation.

(*) Séance du 27 avril 1959.
(1) *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 14, 1911, p. 221-234.
(2) *Pflanzliche Infektionslehre*, 2e éd., Bâle, 1951, p. 425-428.
(3) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1055.
(4) *Experientia*, 1, 1945, p. 21-22.
(5) *Phytopath. Zschr.*, 17, 1950, p. 36-62.
(6) *Helv. chim. Acta*, 40, 1957, p. 1062-1066.
(7) *Phytopath. Zschr.* (sous presse).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Structure des anneaux premiers nœthériens à gauche.*

Note de MM. **Léonce Lesieur** et **Robert Croisot**, présentée par M. Henri Villat.

Nous introduisons, dans un anneau premier nœthérien à gauche, certains idéaux à gauche (idéaux à gauche *fermés*) dont l'ensemble constitue un treillis modulaire complémenté de longueur finie irréductible. Leur étude montre qu'un tel anneau A possède un anneau de quotients à gauche Q(A) qui est un anneau de matrices carrées sur un corps et qui coïncide avec l'enveloppe injective de A.

1. Considérons d'abord un anneau A *premier* [1] *artinien à gauche* [2] avec élément unité. Il est bien connu [3] que l'ensemble des idéaux à gauche de A est un treillis modulaire complémenté irréductible de longueur finie n et que A est isomorphe à l'anneau des matrices carrées d'ordre n à coefficients dans un corps K (non nécessairement commutatif).

Les idéaux à gauche fermés, que nous introduisons maintenant dans un anneau premier nœthérien à gauche, coïncident dans le cas particulier ci-dessus avec les idéaux à gauche quelconques; ils permettent notamment d'étudier les décompositions de l'idéal o comme intersection d'idéaux à gauche $\cap$-irréductibles.

Définition. — A étant un anneau *premier nœthérien à gauche*, on dit qu'un idéal à gauche de A est *fermé* s'il vérifie la condition suivante :

$$\forall b \notin \mathrm{X},\ \exists x \in (b| \quad \text{avec} \quad x \neq \mathrm{o} \text{ tel que } \mathrm{X} \cap (x| = \mathrm{o} \quad [4].$$

On démontre facilement que tout idéal à gauche fermé est o-*premier à droite* [5] et que toute intersection d'idéaux à gauche fermés est un idéal à gauche fermé.

On établit alors le lemme fondamental suivant d'où l'on déduit les propriétés des idéaux à gauche fermés.

Lemme. — *Pour tout élément* $b \neq \mathrm{o}$ *de* A, *il existe un idéal à gauche* $\mathrm{C} \neq \mathrm{o}$ *tel que*

$$(\mathrm{o} \cdot . b) \cap \mathrm{C} = \mathrm{o} \quad [6].$$

Propriété 1. — *L'annulateur à gauche d'un sous-ensemble quelconque de* A *est un idéal à gauche fermé.*

Remarque. — Un exemple montre que la réciproque est inexacte contrairement à ce qui a lieu dans un anneau premier nœthérien à gauche et à droite, cas étudié par A. W. Goldie [7].

Propriété 2. — *Pour tout idéal à gauche* X *de* A, *le plus petit idéal à gauche fermé* $\overline{X}$ *contenant* X *est l'ensemble des éléments* x *de* A *tels que*

$$x' \in (x| \quad \text{avec} \quad x' \neq 0 \Rightarrow X \cap (x'| \neq 0.$$

Théorème 1. — *Le treillis* T *des idéaux à gauche fermés de* A *est un treillis modulaire complémenté de longueur finie.*

On peut ensuite utiliser les idéaux à gauche fermés pour démontrer les résultats suivants :

Théorème 2. — *Les idéaux à gauche fermés coïncident avec les idéaux à gauche compléments* ([8]).

Théorème 3. — *Les idéaux à gauche fermés* (*distincts de* A) *maximaux coïncident avec les composantes* $\cap$*-irréductibles de l'idéal* o.

Théorème 4. — *Pour que l'anneau* A *soit un anneau d'intégrité, il faut et il suffit que l'idéal* o *soit* $\cap$*-irréductible* (*en tant qu'idéal à gauche*).

Désignons par E l'ensemble des éléments a de A tels que l'idéal à gauche fermé $\overline{(a|}$ coïncide avec l'anneau A. Cet ensemble est caractérisé par la condition suivante :

$$\forall x \neq 0, \quad \text{on a} \quad (a| \cap (x| \neq 0$$

Désignons par D′ l'ensemble des éléments de A qui ne sont pas diviseurs de zéro à droite et par G′ l'ensemble des éléments de A qui ne sont pas diviseurs de zéro à gauche.

Théorème 5. — *On a* $D' = E \subseteq G'$.

Remarque. — Un exemple montre qu'on n'a pas en général $E = G'$, alors qu'il en est ainsi dans un anneau premier nœthérien à gauche et à droite ([9]).

Signalons encore la propriété suivante des idéaux à gauche fermés.

Propriété 3. — *Si* X *est un idéal à gauche fermé,* $X^{\cdot}.a$ *est, quel que soit* a, *un idéal à gauche fermé. Si* X *est un idéal à gauche fermé* (*distinct de* A) *maximal, et si* a *n'est pas un élément de* X, $X^{\cdot}.a$ *est aussi un idéal à gauche fermé maximal.*

2. L'étude résumée ci-dessus ouvre la voie pour la démonstration des résultats suivants dont l'aboutissement est le théorème fondamental d'immersion.

Propriété 4. — *Pour que l'idéal à gauche* X *ait une intersection non réduite à* o *avec tout idéal à gauche non nul, il faut et il suffit que* X *contienne un élément non diviseur de zéro à droite.*

Théorème 6. — *Pour que l'idéal à gauche* X *soit fermé, il faut et il suffit qu'il vérifie la condition suivante :*

$$ba \in X, \quad b \notin D' \Rightarrow a \in X.$$

Propriété 5. — *Pour tout* $a \in A$ *et tout* $b \in D'$, *il existe* $a' \in A$ *et* $b' \in D'$ *avec* $b'a = a'b$.

Cette propriété permet d'établir le théorème d'immersion ([10]).

THÉORÈME 7. — *L'anneau* A *possède un anneau de quotients à gauche* Q (A). *Tout élément de* Q(A) *est de la forme* $b^{-1}a$ *avec* $a \in A$ *et* $b \in D'$. Q (A) *est isomorphe à l'anneau des matrices carrées d'ordre n à coefficients dans un corps* K, *n étant la longueur du treillis* T *des idéaux à gauche fermés de* A.

On peut encore établir les résultats suivants :

PROPRIÉTÉ 6. — *Il y a isomorphisme entre le treillis* T *des idéaux à gauche fermés de* A *et le treillis de tous les idéaux à gauche de* Q (A).

COROLLAIRE. — *Le treillis* T *est un treillis géométrique irréductible.*

THÉORÈME 8. — Q (A) *est l'enveloppe injective de* A ([11]).

Les démonstrations et le développement de ces résultats seront publiés dans un travail à paraître aux Annales Scientifiques de l'*École Normale Supérieure.*

(1) Un anneau A est dit premier si la relation $aAb = 0$ implique $a = 0$ ou $b = 0$. Cette propriété est équivalente au fait que le produit de deux idéaux bilatères non nuls est un idéal bilatère non nul. *Cf* N. H. MC COY, *Amer. J. Math.*, 71, 1949, p. 823-833.

(2) Un anneau artinien à gauche est un anneau qui vérifie la condition minimale sur les idéaux à gauche. Un anneau nœthérien à gauche est un anneau qui vérifie la condition maximale sur les idéaux à gauche. Tout anneau artinien à gauche avec élément unité est nœthérien à gauche. *Cf* N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. 8 : *Modules et anneaux semi-simples*, Paris, Hermann, 1958, p. 72

(3) *Cf.* N. JACOBSON, *Amer. Math. Soc. Publ.*, 37, 1956, p. 39.

(4) On note $(b|$ par exemple, l'idéal à gauche engendré par l'élément b.

(5) *Cf.* L. LESIEUR et R. CROISOT, *Théorie nœthérienne des anneaux, des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*, I, *Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956, Centre belge de Recherches mathématiques, p. 79-121.

(6) $O^{\cdot}.\, b$ désigne l'ensemble des éléments x de A tels qu'on ait $xb = 0$. C'est un idéal à gauche qu'on appelle annulateur à gauche de l'élément b.

(7) *Cf.* A. W. GOLDIE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 44, 1958, p. 589-608.

(8) Suivant A. W. GOLDIE, *loc. cit.*, on appelle idéal à gauche complément un idéal à gauche X tel qu'il existe un idéal à gauche Y satisfaisant à $X \cap Y = 0$ et à la condition

$$X \subseteq X' \quad X' \cap Y = 0 \Rightarrow X = X'.$$

(9) *Cf.* A. H. GOLDIE, *loc. cit.*

(10) *Cf.* P. DUBREIL, *Algèbre*, 1, 2e éd. Paris, Gauthier-Villars, 1954, p. 280.

(11) *Cf.* H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, p. 8 et 11; B. ECKMANN et A. SCHOPF, *Archiv. der Math.*, 4, 1953, p. 75-78; P. GABRIEL, *Séminaire P. Dubreil, M. L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot*, 17, 1959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la formule de Green et les conditions suffisantes d'analyticité.* Note de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

On peut établir la formule de Green (dans le plan) en ne faisant aucune hypothèse sur les dérivées partielles mais seulement sur leur différence; cela permet de l'appliquer aux fonctions analytiques. On retrouve ainsi les conditions d'analyticité données par M. Montel et certains énoncés comparables à ceux de Menchoff, les dérivées étant prises sur des axes variables rectangulaires ou obliques.

1. Prenons ces hypothèses : dans le plan xOy (en axes rectangulaires) la courbe C est continue, fermée, rectifiable; elle détermine un domaine fermé (ou région) D; les fonctions $P(x, y)$, $Q(x, y)$ et $\varphi(x, y)=(\partial Q/\partial x)-(\partial P/\partial y)$ sont continues en (x, y) dans D.

En effectuant le quadrillage du plan parallèlement aux axes et en calculant l'intégrale curviligne de $P\,dx + Q\,dy$ sur le contour de chaque carré γ intérieur à C, on montre que

$$\int_\gamma P\,dx + Q\,dy = h^2[\varphi(x_0, y_0) + \varepsilon],$$

h désignant le côté du carré du quadrillage, (x_0, y_0) étant à l'intérieur de γ, et ε tendant vers o avec h. La convergence uniforme de ε vers o dans D résulte, non pas du théorème usuel de la continuité, mais de cette réciproque :

Si $f(M, h)$, fonction continue de M dans un domaine fermé D (h étant voisin de h_0), converge vers $\varphi(M)$ quand h tend vers h_0, cette convergence est uniforme lorsque $\varphi(M)$ est une fonction continue dans D.

On peut alors faire la somme des intégrales le long de tous les carrés γ et faire tendre h vers o, ce qui donne à la limite

$$\int_C P\,dx + Q\,dy = \iint_D \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) dx\,dy.$$

La formule de Green reste donc valable, chacune des dérivées $\partial P/\partial y$, $\partial Q/\partial x$ n'étant pas nécessairement bornée ni continue dans D.

2. Par un changement de variables dans la formule précédente, ce qui revient à utiliser un système de coordonnées curvilignes dans le plan, nous obtenons ce résultat :

Désignant par $\vec{V}$ un vecteur fonction continue de M dans D et par $\vec{V}^*$, le vecteur déduit par rotation de $-\pi/2$, on prend en chaque point M deux axes MX, MY (rectangulaires ou non) variant d'une manière continue (et dérivable) avec M. Si P^* et Q^* sont les composantes de $\vec{V}^*$ sur ces axes, on a l'égalité

$$\int_C \vec{V}\,dM = \iint_D \left(\frac{\partial P^*}{\partial X} + \frac{\partial Q^*}{\partial Y}\right) d\sigma,$$

à condition que les deux dérivées partielles restent finies et que leur somme soit une fonction continue de M dans D (partout ou presque partout).

3. La formule du paragraphe 1 est directement applicable aux fonctions de variable complexe, puisque les relations de Cauchy font intervenir des différences de dérivées nulles. C'est ainsi que le théorème fondamental de Cauchy-Goursat est immédiatement démontré.

Nous retrouvons aussi cette importante condition due à M. Montel : pour que la fonction continue $f(z)$ soit analytique dans un domaine D, il suffit que les relations de Cauchy soient vérifiées presque partout dans D, ce qui revient à dire que les dérivées suivant deux directions fixes rectangulaires soient égales.

4. Le paragraphe 2 conduit à des conditions plus générales :

Pour qu'une fonction continue $f(z)$ soit analytique dans D, il suffit que les dérivées de cette fonction suivant deux directions fixes quelconques soient égales presque partout dans D.

Il suffit aussi, a et b désignant des constantes de même module (a étant différent de $\pm b$), que

$$\frac{1}{h}[bf(z+ah)+af(z+bh)-(a+b)f(z)]$$

tende vers o avec h (réel), presque partout dans D.

Enfin, relativement à des directions variables, nous obtenons cet énoncé :

Pour qu'une fonction continue $f(z)$ soit analytique dans un domaine D, il suffit que, suivant deux axes distincts, rectangulaires ou non, variant séparément d'une manière continue (et dérivable) avec z, les dérivées de cette fonction existent et soient égales presque partout dans D.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarques sur la théorie des ondes liquides de gravité de Nekrassov.* Note (*) de MM. **Pierre Jolas** et **Julien Kravtchenko**, présentée par M. Henri Villat.

En reprenant les notations de ([1]) (les références à cette Publication seront notées J. K.) nous nous proposons d'expliciter quelques éléments de la houle irrotationnelle en profondeur infinie, jusqu'au 3e ordre près inclusivement, par rapport au petit paramètre $\mu' = \mu - 3$, les termes d'ordre supérieur se calculant sans ambiguïté au moyen de notre algorithme.

En partant de la formule (7) de J. K., on trouve d'abord les équations paramétriques de la surface libre

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} x &= -\frac{\lambda}{2\pi}\left[\theta + \left(\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13\,122}\mu'^3\right)\sin\theta \right.\\ &\qquad \left. + \left(\frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{16}{2\,187}\mu'^3\right)\sin 2\theta + \frac{1}{486}\mu'^3\sin 3\theta + \ldots\right],\\ y &= \frac{\lambda}{2\pi}\left[\left(\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13\,122}\mu'^3\right)\cos\theta \right.\\ &\qquad \left. + \left(\frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{16}{2\,187}\mu'^3\right)\cos 2\theta + \frac{1}{486}\mu'^3\cos 3\theta + \ldots\right]. \end{aligned}\right.$$

La dénivellation $H = y(0) - y(\pi)$ entre la crête et le creux est donc donnée par

$$(2)\quad H = \frac{\lambda}{\pi}\left[\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{142}{13\,122}\mu'^3 + \ldots\right].$$

Donnons maintenant la correction de célérité. Dans la référence ([2]) de J. K. on trouvera un calcul assez compliqué de cette grandeur (*cf.* p. 15-16 et 48-49). Voici un procédé de calcul direct. Faisons $\theta = 0$ dans la formule (2) de J. K.; il vient

$$(3)\quad c^2 = \frac{3g\lambda}{2\pi\mu}R^3(0).$$

Or, en utilisant les relations (6) et (7) de J. K., on a

$$R^3(0) = 1 + \frac{1}{3}\mu' + \frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{7}{2\,187}\mu'^3 + \ldots,$$

d'où le résultat approché cherché

$$(4)\quad c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi}\left(1 + \frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{16}{2\,187}\mu'^3 + \ldots\right).$$

Identifions les développements précédents avec ceux de Levi-Civita [*cf.* ([1]) de J. K.]. Cet auteur a choisi comme petit paramètre la cambrure μ_L

du terme linéaire de la solution. On a donc [*cf.* [1]] entre μ_L et μ' la relation

$$\mu_L = \frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13\,122}\mu'^3 + \ldots$$

ou son inverse

(5) $$\mu' = 9\mu_L + 24\mu_L^2 + \frac{141}{2}\mu_L^3 + \ldots.$$

En portant (5) dans (2) et (4), on retrouve les développements limités de la référence [1] de J. K. et de [2], ci-après :

$$H = \frac{\lambda}{2\pi}[2\mu_L + 3\mu_L^2 + o(\mu_L^2)];$$

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi}[1 + \mu_L^2 + o(\mu_L^2)].$$

De même, on retrouverait les équations paramétriques approchées de la surface libre, dues à Levi-Civita, en portant (5) dans (1). Dans [2], on donne des formules équivalentes avec d'autres variables. Ainsi, il ne subsiste aucun désaccord entre les calculs approchés de Nekrassov et de Levi-Civita.

Les raisonnements de J. K. et ceux qui précèdent prouvent qu'à l'écriture près, les équations de départ [*cf.* les formules (1) et (3) de J. K.] sont identiques; la différence ne porte que sur le choix des petits paramètres. La signification de μ_L a été rappelée ci-dessus. D'après [3] et eu égard à la définition de R (θ) (*cf.* J. K.), on a

$$\mu = 3 + \mu' = \frac{3g\lambda c}{2\pi c_0^3},$$

où c_0 désigne la vitesse de la particule fluide à la crête de l'onde. Signalons, à ce propos, que, d'après les brèves indications des références [2] et [6] de J. K., on trouverait dans [3] une amorce des raisonnements précédents; malheureusement, le traité [3] nous est resté inaccessible.

Il reste maintenant à comparer les processus de Levi-Civita et de Nekrassov, quant à la simplicité des démonstrations de convergence et à la rapidité des calculs des approximations successives. Rappelons que la méthode du premier auteur précité exige la transformation simultanée en séries entières en μ_L des expressions du type $e^{\sum_1^\infty \mu_L^n \tau_n}$ et $\sin\left(\sum_1^\infty \mu_L^n \theta_n\right)$. Le second processus n'exige que la formation d'une de ces séries seulement. De plus, Levi-Civita a à résoudre un système fonctionnel de deux équations, la première étant équivalente à la formule (1) de J. K. et la deuxième reliant la célérité à la cambrure. Nekrassov n'a à traiter qu'une seule équation [*cf.* [3] de J. K.]; de la solution de celle-ci la célérité résulte directement au moyen de (3).

On peut conclure de ce qui précède que notre variante de la méthode

de ([2]) de J. K., combinée avec la notion de majorante stokienne de Levi-Civita conduit plus rapidement au but que le procédé de ([1]) de J. K.

Notons d'ailleurs qu'aucune des méthodes analysées ci-dessus ne paraît susceptible de : 1° fournir l'expression explicite des approximations d'ordre quelconque en fonction des approximations d'ordre inférieur; 2° donner une borne inférieure du rayon de convergence des développements tayloriens suivant le petit paramètre (Levi-Civita et Nekrassov se bornent à établir l'existence d'un tel rayon, non nul); 3° étudier commodément le problème des harmoniques, où $\mu = 3n + \mu'$, n étant entier. Ces difficultés n'ont été surmontées que tout récemment par R. Gouyon [*cf.* ([3]) de J. K.] au moyen d'un changement heureux d'inconnues et de la notion de majorante forte, due à cet Auteur.

(*) Séance du 27 avril 1959.
([1]) P. Jolas et J. Kravtchenko, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2440.
([2]) P. Jolas, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1659.
([3]) L. N. Sretensky, *Théorie des mouvements ondulatoires des liquides*, Moscou, Éditions techniques de l'État, 1935 (en russe).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

HYDRAULIQUE. — *Sur la similitude du phénomène de ressaut en canal horizontal.* Note (*) de MM. **Hubert Jardin**, **Sébastien Gerber** et **Jean Nougaro**, présentée par M. Léopold Escande.

Vérification des conditions de similitude établies pour l'étude du ressaut en canal horizontal, provoqué par un exhaussement du radier du canal.

Si l'on considère un ressaut formé en canal horizontal par un exhaussement du radier du canal, on peut considérer comme paramètres du phénomène, la longueur L du bassin constitué entre l'amont du canal et le décrochement et la hauteur a du décrochement (*fig.* 1).

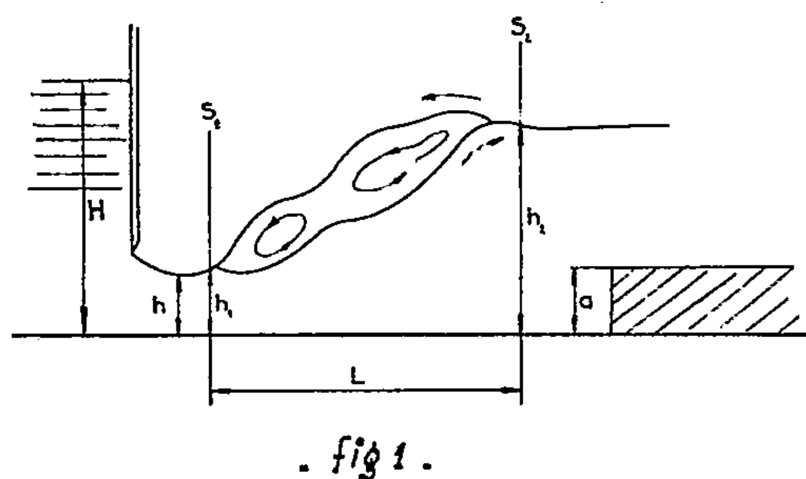


fig 1.

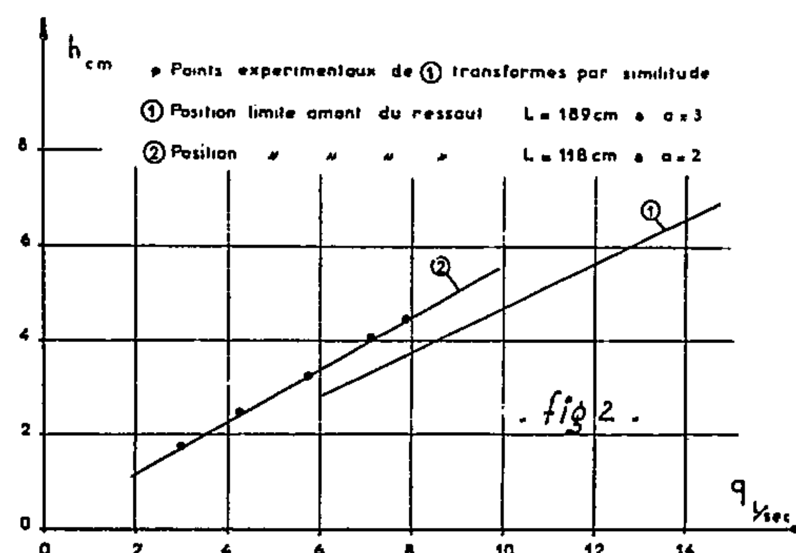


fig 2.

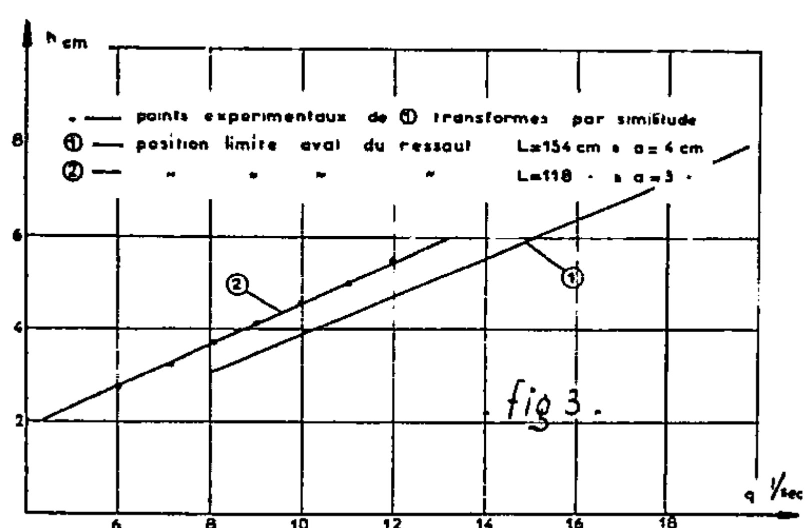


fig 3.

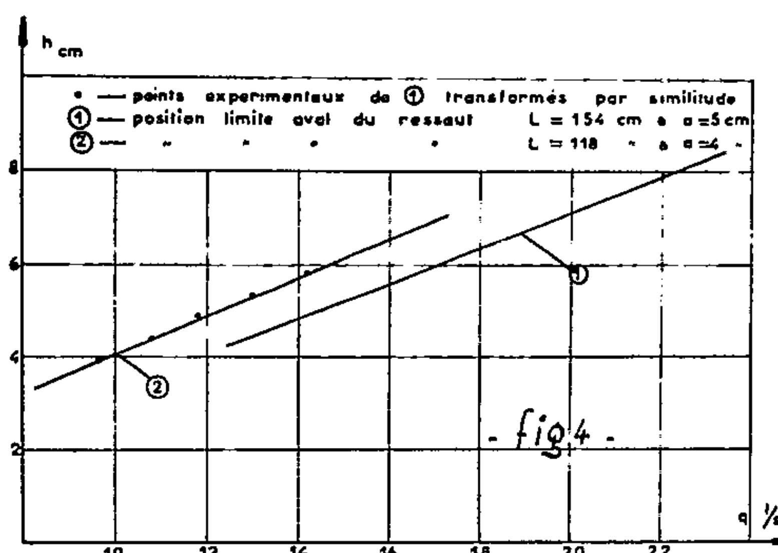


fig 4.

Des expériences réalisées dans un canal à parois vitrées de 0,10 m de largeur nous ont permis de vérifier les lois de similitude de l'écoulement.

Soit :

λ le rapport de similitude des longueurs $\lambda = L_2/L_1$;

θ le rapport de similitude des temps $\theta = T_2/T_1$.

On peut écrire, en considérant le débit par unité de largeur

$$\frac{q_2}{q_1} = \lambda^2 \theta^{-1}.$$

La similitude pour ce système d'écoulement d'un liquide parfait comportant une surface libre impose la relation $\lambda \theta^{-2} = 1$, ce qui donne en défi-

nitive

$$\frac{q_2}{q_1} = \lambda^{\frac{3}{2}} \quad \text{avec} \quad \frac{L_2}{L_1} = \lambda.$$

Nous avons réalisé des expériences sur des bassins répondant aux caractéristiques suivantes :

$L = 189$ cm, $a = 3$ cm,
$L = 154$ cm, $a = 6$ et 4 cm,
$L = 118$ cm, $a = 4$, 3 et 2 cm.

Les essais ont été conduits comme indiqué ci-après. Pour un bassin donné, c'est-à-dire pour des dimensions a et L fixées et pour une certaine ouverture de la vanne, on augmente progressivement la charge H et, par suite, le débit q. On obtient d'abord un ressaut noyé puis pour une certaine valeur H' de H, le ressaut se fixe immédiatement à l'aval de la vanne. Si l'on continue à augmenter la valeur de la charge, le ressaut se déplace à l'intérieur de la fosse et pour une certaine valeur H'', il passe le seuil et se trouve rejeté sur le radier. Pour différentes ouvertures de la vanne, c'est-à-dire pour différentes hauteurs d'eau h dans la section contractée, nous relevons les valeurs de q' et q''.

Les vérifications sont réalisées en considérant deux bassins (L_1, a_1) et (L_2, a_2) se déduisant l'un de l'autre par similitude. En prenant les valeurs du débit unitaire q en fonction de la hauteur h dans la section contractée du bassin 1, nous transformons, par similitude, les résultats des expériences. La similitude sera vérifiée si les points transformés coïncident avec la courbe expérimentale du bassin 2. Les exemples choisis correspondent aux échelles de similitude

$$\lambda = \frac{2}{3}, \qquad \lambda = \frac{3}{4}, \qquad \lambda = \frac{4}{5}.$$

Les résultats de nos expériences montrent une concordance générale et vérifient, par conséquent, les lois de la similitude avec une erreur inférieure à 2 %.

A titre d'exemple, les figures 2, 3 et 4 traduisent ces résultats pour les cas suivants :

$\lambda = \frac{2}{3}$; variations $h(q')$ (*fig.* 2),

$\lambda = \frac{3}{4}$; variations $h(q'')$ (*fig.* 3),

$\lambda = \frac{4}{5}$; variations $h(q')$ (*fig.* 4).

On peut donc, en conclusion, préciser que le phénomène du ressaut provoqué par un exhaussement du radier suit les lois de similitude. Il est donc possible, en particulier, d'étudier rigoureusement ce type d'écoulement sur modèle réduit.

(*) Séance du 27 avril 1959.

MATIÈRE INTERSTELLAIRE. — *Sur les champs magnétiques à force de Lorentz nulle.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Nous précisons ici le domaine d'application de la théorie des champs à force de Lorentz nulle (champs « force-free »). Nous montrons en particulier que, dans les régions ionisées du type H II, cette hypothèse n'est pas nécessaire pour expliquer l'équilibre du fluide en présence d'un champ magnétique.

Étudiant la condition pour qu'un champ magnétique ne trouble pas l'équilibre d'un fluide ionisé dans un état stationnaire, Lüst et Schlüter (1) ont émis l'idée que les champs cosmiques doivent être caractérisés par une force de Lorentz nulle. Cette hypothèse, dite des champs « force-free » a été développée par Chandrasekhar et son école.

La raison invoquée à l'appui de cette hypothèse est la suivante : la matière interstellaire possède une très faible densité. Il peut y avoir de très grands courants et il n'y a aucune force capable de contrebalancer la force de Lorentz; elle doit donc s'annuler, ce qui entraîne qu'en tous points les champs et les courants doivent être colinéaires.

Nous pensons que cette hypothèse n'est pas nécessaire si l'on considère des régions ionisées telles que les régions dites H II. En effet, cette force antagoniste existe, c'est le gradient de pression qui s'établit automatiquement dès qu'un courant apparaît en présence d'un champ magnétique.

Soit un champ H et une densité de courant J que nous supposerons perpendiculaires entre eux et situés dans un plan horizontal. La force de Lorentz est portée par l'axe vertical Oz et vaut $F = J \wedge H$.

Nous avons, d'autre part, l'équation de Maxwell rot $H = 4\pi J$ qui, avec la configuration indiquée, se réduit à $dH/dZ = 4\pi J$. D'où

$$F = J \wedge H = \frac{1}{4\pi}\frac{dH}{dZ}H.$$

Pour écrire l'équilibre d'une tranche de gaz de hauteur dz nous égalerons cette force au gradient de la pression cinétique $-(dp/dZ)$, on trouve $p + (H^2/8\pi) = \mathrm{Cte}$. Équation bien connue qui exprime que la somme de la pression magnétique et de la pression cinétique est constante.

Valeurs numériques. — On peut se demander si, pour une densité de courant élevée, les conditions réalisées dans la matière interstellaire, en particulier la faible densité du gaz, permettent à cet équilibre de se réaliser. Or on admet habituellement que les champs qui règnent dans l'espace interstellaire sont de l'ordre de 10^{-6} gauss.

Dans les régions très ionisées (régions H II) on a une température de l'ordre de 10 000°K et le nombre des particules ionisées par centimètre cube est de l'ordre de 1.

Comparons dans ces conditions :

la pression magnétique : $p = H^2/8\pi = 10^{-12}/8\pi$ C. G. S.;

la pression cinétique : $nkT \simeq 10^{-12}$.

On ne peut qu'être frappé par l'analogie des ordres de grandeur. Dans certaines nébuleuses, des champs de l'ordre de 10^{-5} sont signalés, mais on trouve aussi des densités de 100 à 1000 particules/cm³.

Mécanisme physique de l'équilibre. — Supposons qu'en un point où règne un champ H il y ait une densité de courant J. Sous l'effet de la force F, l'ensemble de la masse gazeuse va prendre un mouvement dans le sens de la force, par exemple le sens $Z > 0$.

La couche où règne le courant va jouer le rôle d'un piston qui comprimera les régions $Z > 0$ tandis qu'une dépression s'établira de l'autre côté.

Le mouvement s'arrêtera quand la différence des pressions équilibrera exactement la force de Lorentz, c'est-à-dire quand seront réalisées les conditions dont nous venons d'écrire les équations.

Ce gradient de pression s'accompagne nécessairement d'un gradient du champ magnétique. En effet, nous avons à l'équilibre

$$4\pi \frac{dp}{dZ} = -H\frac{dH}{dZ}.$$

Le champ magnétique diminue du côté où la pression gazeuse s'accroît et *vice versa*.

Conditions aux limites. — Appliquant l'équation $p + (H^2/8\pi) = $ Cte aux limites de la région ionisée, on peut imaginer l'équilibre auquel nous faisions allusion dans une publication récente ([2]).

A l'extérieur de la région ionisée règne le champ H_0 dans un milieu pratiquement vide. A l'intérieur la pression gazeuse prend la valeur nkT et le champ la valeur H_i. A l'intersurface s'établissent des courants, en gros parallèles au plan de séparation, associés à un gradient de pression et de champ magnétique.

Le gradient de pression est celui qui fait passer la pression de la valeur nkT à l'intérieur à la valeur zéro à l'extérieur du nuage. Le gradient de champ est celui qui fait passer le champ de la valeur H_0 à l'extérieur à la valeur plus faible H_i à l'intérieur.

La valeur de H_i sera donnée par $p + (H_i^2/8\pi) = H_0^2/8\pi$.

En particulier, avec les valeurs numériques données ci-dessus, on peut concevoir que le champ s'annule vers l'intérieur : en effet, p étant du même ordre de grandeur que H_0^2, H_i doit être très faible, voire nul. Nous retrouvons, à partir de considérations très différentes, le résultat indiqué dans ([2]).

Conditions dans la masse gazeuse. — L'hypothèse des champs « force-free » ne s'applique pas aux limites de la masse ionisée mais au sein de la masse gazeuse.

Or les équations d'équilibre que nous avons rappelées ci-dessus sont

valables aussi bien au sein du gaz qu'en surface. En particulier, l'apparition d'un courant en présence d'un champ magnétique occasionne nécessairement l'apparition d'un gradient de pression, donc d'une force antagoniste à la force de Lorentz. Le courant crée donc une « intersurface » au sein de la masse gazeuse, séparant des régions de densités différentes.

Même si la densité et le champ sont très faibles, les gradients de ces deux grandeurs peuvent prendre des valeurs quelconques, qui seront d'autant plus élevées que les densités de courant seront plus grandes.

Remarquons que l'effet du courant est précisément de diminuer le champ du côté où se fait le mouvement, donc de diminuer la force de Lorentz de ce côté. C'est l'effet général de l'induction de s'opposer à la cause qui lui donne naissance.

En conclusion, l'hypothèse des champs « force-free », parallèles aux courants, ne paraît pas indispensable pour expliquer l'équilibre d'une région ionisée du type H II.

Elle paraît, en outre, difficilement réalisable : aucune force ne tend à rendre les courants parallèles aux champs et les champs créés par les courants sont toujours perpendiculaires aux courants.

Ces conclusions ne sont d'ailleurs nullement opposées au point de vue des promoteurs de la théorie des champs « force-free ». Lüst et Schlüter précisent qu'elle a son domaine d'application dans les régions où l'énergie magnétique est beaucoup plus élevée que l'énergie cinétique, par exemple au voisinage d'étoiles magnétiques.

Cette restriction semble avoir été perdue de vue dans les études qui ont été consacrées ultérieurement à ce type de champs. C'est pourquoi nous avons cru utile de le rappeler et de le préciser par un exemple numérique. Nous avons également retrouvé, par une voie nouvelle, les résultats indiqués dans une publication récente sur les milieux ionisés de la matière interstellaire.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) R. Lüst et A. Schlüter, *Z. Astrophys.*, 34, 1954, p. 263.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 650.

RELATIVITÉ. — *Fluides chargés de conductivité infinie.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

Représentation du tenseur de Maxwell en coordonnées quelconques à l'aide des vecteurs quadridimensionnels champ électrique et champ magnétique. Équations des chocs, détermination des fronts d'onde et des vitesses de propagation dans les fluides de conductivité infinie.

1. Soit $\vec{u}$ le vecteur vitesse relativiste d'un fluide chargé sans induction ($\varepsilon\mu = 1$). Définissons avec Pham Mau Quan les vecteurs à quatre dimensions champ électrique $\vec{e}$ et champ magnétique $\vec{h}$ par leurs composantes

$$e_\beta = F_{\alpha\beta} u^\alpha, \qquad h_\beta = F^{*}_{\alpha\beta} u^\alpha,$$

où $F_{\alpha\beta}$ est le tenseur antisymétrique champ électromagnétique et $F^{*}_{\alpha\beta}$ son tenseur adjoint par rapport à la métrique d'espace-temps :

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (g_{00} > 0,\ g_{ij} x_i x_j \text{ défini } < 0).$$

Les vecteurs $\vec{e}$ et $\vec{h}$ sont perpendiculaires à $\vec{u}$ dans la métrique ds^2 ($h^\alpha u_\alpha = 0$, $e^\alpha u_\alpha = 0$).

Je montre que le tenseur de Maxwell s'exprime en fonction des vecteurs $\vec{e}$, $\vec{h}$, $\vec{u}$ par la formule suivante :

$$\tau_{\alpha\beta} = \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right)(|e|^2 + |h|^2) - h_\alpha h_\beta - e_\alpha e_\beta + P_{\alpha\beta},$$

où l'on a posé

$$|e|^2 = -e^\lambda e_\lambda, \qquad |h|^2 = -h^\lambda h_\lambda,$$
$$P_{\alpha\beta} = v_\alpha u_\beta + v_\beta u_\alpha, \qquad v_\lambda = \eta_{\lambda\mu\nu\rho}\, e^\mu h^\nu u^\rho,$$

où $\eta_{\lambda\mu\nu\rho}$ est le tenseur antisymétrique définissant la forme élément de volume : v_λ est le vecteur de Poynting à quatre dimensions.

Je proposerai de prendre pour tenseur de Maxwell dans un corps diélectrique et magnétique parfait de permittivité ε et perméabilité μ le tenseur symétrique suivant :

$$\tau_{\alpha\beta} = \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right)(\varepsilon |e|^2 + \mu |h|^2) - \varepsilon e_\alpha e_\beta - \mu h_\alpha h_\beta + P_{\alpha\beta}.$$

Ce tenseur s'exprime en fonction des deux tenseurs antisymétriques champ électrique-induction magnétique $H_{\alpha\beta}$ et champ magnétique-induction électrique [*cf.* leur définition dans (2) et (3)] par la formule

$$\tau_{\alpha\beta} = M_{\alpha\beta} + u_\alpha u^\lambda\, \delta^{\rho\sigma}_{\beta\lambda} M_{\rho\sigma}, \qquad M_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} (H^{\rho\sigma} H_{\rho\sigma}) - G_{\rho\alpha} H^{\rho}_{\beta}.$$

2. Les *équations de Maxwell* s'écrivent (γ, densité de charge; σ, conductivité) :

$$\nabla_\alpha H^{\star\alpha\beta} = 0, \tag{3}$$

$$\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = \gamma u^\beta + \sigma e^\beta. \tag{4}$$

Quand la conductivité σ est infinie les équations (4) sont à remplacer par $e^\beta = 0$ et l'on a $H^{\star\alpha\beta} = h^\beta u^\alpha - h^\alpha u^\beta$. Les équations (3) s'écrivent donc

$$\nabla_\alpha H^{\star\alpha\beta} \equiv \nabla_\alpha (h^\beta u^\alpha - h^\alpha u^\beta) = 0. \tag{5}$$

3. Un *fluide parfait* de densité ρ, pression p et conductivité infinie a pour tenseur d'impulsion énergie :

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p) u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right) \mu |h|^2 - \mu h_\alpha h_\beta.$$

Les discontinuités de ρ, p, $\vec{h}$, $\vec{u}$ à la traversée d'une hypersurface S (onde de choc) de normale $\vec{n}$ vérifient (on désigne par A_- et A_+ les valeurs de A de part et d'autre de S, et $[A] = A_+ - A_-$) :

$$n_\alpha [h^\beta u^\alpha - h^\alpha u^\beta] = 0, \tag{6}$$

$$n_\alpha [T^{\alpha\beta}] = 0. \tag{7}$$

4. Prenons en un point x de S (orientée dans le temps) un repère orthonormé d'axes $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ normaux respectivement à S et à l'hyperplan $\vec{e}_1$, $\vec{h}$, $\vec{u}$, d'axes $\vec{e}_3$ dans le 2-plan $\vec{h}_-$, $\vec{u}_-$. Si :

$$(\vec{u}_-, \vec{n})^2 > \frac{(\vec{h}_-, \vec{n})^2}{|h|^2}, \tag{8}$$

$\vec{e}_3$ est spatial.

Dans ce repère ([7]), on a $n_\alpha = \delta^1_\alpha$, $u^2_- = h^2_- = 0$, $u^0_- = k u^1_-$, $h^0_- = k h^1_-$, et les équations (6) s'écrivent

$$[h^\beta u^1 - h^1 u^\beta] = 0. \tag{9}$$

D'où, pour le flux sortant :

$$h^2_+ u^1_+ - h^1_+ u^2_+ = 0, \tag{10}$$

$$h^0_+ u^1_+ - h^1_+ u^0_+ = 0, \quad \text{donc} \quad h^0_+ = k_+ h^1_+, \quad u^0_+ = k_+ u^1_+. \tag{11}$$

Les équations (7) donnent, d'autre part

$$\left[(\rho + p) u^1 u^\beta - p g^{1\beta} + \left(u^1 u^\beta - \frac{1}{2} g^{1\beta}\right) \mu |h|^2 - \mu h^1 h^\beta\right] = 0. \tag{12}$$

On déduit de (10) et (12) (avec $\beta = 2$), $u^2_+ = h^2_+ = 0$: le 2-plan $\vec{u}_+$, $\vec{h}_+$ coïncide avec le 2-plan $\vec{u}_-$, $\vec{h}_-$ si

$$(\rho + p + \mu |h|^2)(u^1)^2 - \mu (h^1)^2 \neq 0.$$

Les discontinuités restant à déterminer $[k]$, $[u^1]$, $[h^1]$, $[p]$ le sont par les équations (9) ($\beta = 3$) et (12) ($\beta = 1$, o ou 3) :

$$[h^3 u^1 - h^1 u^3] = \left[\frac{h^1}{u^3}\right] = 0,$$
$$[(\rho + p)(u^1)^2 + p] + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{h^1}{u^3}\right)^2 [k^2 + 1] = 0,$$
$$[k(\rho + p)(u^1)^2] + \mu\left(\frac{h^1}{u^3}\right)^2 [k] = 0,$$
$$[(\rho + p) u^1 u^3] = 0.$$

Compte tenu des égalités

$$(u^3)^2 = (k^2 - 1)(u^1)^2 - 1, \qquad h^3 = (k^2 - 1)\frac{h^1 u^1}{u^3}, \qquad k^2 - 1 = \frac{(h^1)^2}{(u^1)^2}|h|^2 - (h^1)^2.$$

Les chocs infiniment faibles, ou les équations du mouvement et l'équation de continuité

$$\nabla_\alpha(\rho u^\alpha - u^\alpha \partial_\alpha p) = 0$$

déterminent les fronts d'ondes qui sont en coordonnées quelconques, les hypersurfaces $f =$ Cte, solutions des équations

$$\left(\frac{d\rho}{dp} - 1\right)(\rho + p)(u^\alpha \partial_\alpha f)^4 + \left(\rho + p + \mu|h|^2 \frac{d\rho}{dp}\right)(u^\alpha \partial_\alpha f)^2 g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f \partial_\beta f,$$
$$- \mu(h^\alpha \partial_\alpha f)^2 g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0 \qquad \text{et} \qquad (\rho + p + \mu|h|^2)(u^\alpha \partial_\alpha f)^2 - \mu(h^\alpha \partial_\alpha f)^2 = 0.$$

Les vitesses de propagation de ces ondes sont, par rapport au repère propre

$$(v)^2 = \frac{\rho + p + \mu|h|^2 \frac{d\rho}{dp} + \mu(h_n)^2 \pm \left\{\left(\rho + p + \mu|h|^2 \frac{d\rho}{dp}\right)^2 - 4\mu(h_n)^2 \frac{d\rho}{dp}(\rho + p + \mu|h|^2)\right\}^{\frac{1}{2}}}{2\frac{d\rho}{dp}(\rho + p + \mu|h|^2)},$$

$$(v)^2 = \frac{\mu(h_n)^2}{\rho + p + \mu|h|^2},$$

où h_n est la composante de $\vec{h}$ suivant la direction de propagation.

Les vitesses trouvées coïncident avec les expressions données par H. Cabannes en Mécanique non relativiste quand on néglige p et $|h|$ devant ρ par rapport auquel ils sont d'ordre $1/c^2$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) G. Darmois, *Mém. Sc. math.*, 1927.

(2) A. Lichnerowicz, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(3) Pham Mau Quan, *J. Rat. Mec.*, 5, n° 3, 1956.

(4) H. Cabannes, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1379 et Notes miméographiées, Laval University, 1957.

(5) Hoffmann et Teller, *Phys. Rev.*, 4, 1950.

(6) Y. Fourès-Bruhat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1782.

(7) L'hypothèse de l'inégalité (8) n'est pas envisagée dans (5).

RELATIVITÉ. — *Quelques remarques sur la classification de Petrov. Étude du cas* 2. Note (*) de M. **Louis Bel**, présentée par M. Georges Darmois.

Nous signalons, dans les cas 2 et 3, l'existence d'un vecteur $\vec{l}$ isotrope tel que

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^{\alpha}l^{\lambda}=Kl_{\beta}l_{\mu},\qquad \check{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^{\alpha}l^{\lambda}=\check{K}l_{\beta}l_{\mu}.$$

Nous étudions les trajectoires de $\vec{l}$ dans le cas 2.

1. Soient $g_{\alpha\beta}\,dx^{\alpha}\,dx^{\beta}(\alpha,\ \beta,\ \ldots=0,\ 1,\ 2,\ 3)$ [1] la métrique de l'espace-temps, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure, T_x l'espace vectoriel tangent en x, $T_x^{\wedge(2)}$ l'espace vectoriel des tenseurs antisymétriques. Si $\left[\vec{e}_{\alpha|}\right]$ [2] est un repère orthonormé de T_x, au sens de $g_{\alpha\beta}$, $E_{I|}=\vec{e}_{\alpha|}\wedge\vec{e}_{\beta|}$ (I, J = 1, 2, 3, 4, 5, 6) est un repère orthonormé de $T_x^{\wedge(2)}$ au sens de

$$G_{IJ}=E_I E_J=\frac{1}{2}\left(\vec{e}_{\alpha|}\wedge\vec{e}_{\beta|}\right)^{\rho\sigma}\left(\vec{e}_{\lambda|}\wedge\vec{e}_{\mu|}\right)_{\rho\sigma}=g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu}-g_{\alpha\mu}g_{\beta\lambda}.$$

$T_x^{\wedge(2)}$ est ainsi muni d'une structure d'espace vectoriel pseudo-euclidien à trois carrés positifs et trois carrés négatifs. Nous poserons

$$E_{1|}=\vec{e}_{2|}\wedge\vec{e}_{3|},\qquad E_{2|}=\vec{e}_{3|}\wedge\vec{e}_{1|},\qquad E_{3|}=\vec{e}_{1|}\wedge\vec{e}_{2|},$$
$$E_{4|}=\vec{e}_{1|}\wedge\vec{e}_{0|},\qquad E_{5|}=\vec{e}_{2|}\wedge\vec{e}_{0|},\qquad E_{6|}=\vec{e}_{3|}\wedge\vec{e}_{0|}$$

si $\left[\vec{e}_{\alpha|}\right]$ est orthonormé

$$G_{11}=G_{22}=G_{33}=1,\qquad G_{44}=G_{55}=G_{66}=-1\qquad G_{IJ}=0\quad \text{si}\quad I\neq J.$$

$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ peut être considéré comme un tenseur symétrique du deuxième ordre de $T_x^{\wedge(2)}$. Nous le désignerons par H_{IJ}.

2. Petrov a démontré [3] que, pour $R_{\alpha\beta}=\lambda g_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}=g^{\rho\sigma}R_{\alpha\rho,\beta\sigma})$, il existe toujours un repère orthonormé tel que la matrice (H_{IJ}) prend une des trois formes suivantes :

$$\text{(C.1)}\qquad (H_{IJ})=\begin{bmatrix}\alpha_1&0&0&\beta_1&0&0\\0&\alpha_2&0&0&\beta_2&0\\0&0&\alpha_3&0&0&\beta_3\\\beta_1&0&0&-\alpha_1&0&0\\0&\beta_2&0&0&-\alpha_2&0\\0&0&\beta_3&0&0&-\alpha_3\end{bmatrix}\qquad(\Sigma\alpha_i=\lambda,\ \Sigma\beta_i=0),$$

$$\text{(C.2)}\quad (H_{IJ})=\begin{bmatrix}-2\alpha&0&0&-2\beta&0&0\\0&\alpha+\frac{\lambda}{2}-\sigma&0&0&\beta&\sigma\\0&0&\alpha+\frac{\lambda}{2}+\sigma&0&\sigma&\beta\\-2\beta&0&0&2\alpha&0&0\\0&\beta&\sigma&0&-\alpha-\frac{\lambda}{2}+\sigma&0\\0&\sigma&\beta&0&0&-\alpha-\frac{\lambda}{2}-\sigma\end{bmatrix},$$

$$(C.3)\qquad (H_{IJ})=\begin{bmatrix} \frac{\lambda}{3} & -\sigma & 0 & 0 & 0 & \sigma \\ -\sigma & \frac{\lambda}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\lambda}{3} & \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma & -\frac{\lambda}{3} & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma & -\frac{\lambda}{3} & 0 \\ \sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda}{3} \end{bmatrix},$$

Considérons le tenseur

$$\overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}=\frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\rho\sigma}R^{\rho\sigma}{}_{,\lambda\mu}\qquad (\eta \text{ tenseur élément de volume})$$

On vérifie facilement que pour (C.2) et (C.3) le vecteur isotrope

$$\vec{l}=h(\vec{e}_0+\vec{e}_1)\qquad (h, \text{ constante arbitraire})$$

satisfait les relations

$$(1)\qquad R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\lambda=K l_\beta l_\mu,\qquad \overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\lambda=\overset{*}{K} l_\beta l_\mu,$$

K et $\overset{*}{K}$ sont deux scalaires $\left[K = 2\alpha,\ \overset{*}{K} = 2\beta \text{ pour (C.2)},\ K = \lambda/3,\ \overset{*}{K} = 0 \text{ pour (C.3)}\right]$. Dans une Note précédente ([4]) nous avons défini un tenseur T du quatrième ordre ayant les symétries $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}=T_{\beta\alpha,\lambda\mu}=T_{\alpha\beta,\mu\lambda}=T_{\lambda\mu,\alpha\beta}$. Ce tenseur, quand $R_{\alpha\beta}=\lambda g_{\alpha\beta}$, a la forme

$$T_{\alpha\beta,\lambda\mu}=R_\alpha{}^\rho{}_{,\lambda}{}^\sigma R_{\beta\rho,\mu\sigma}+R_\alpha{}^\rho{}_{,\mu}{}^\sigma R_{\beta\rho,\lambda\sigma}+\overset{*}{R}_\alpha{}^\rho{}_{,\lambda}{}^\sigma \overset{*}{R}_{\beta\rho,\mu\sigma}+\overset{*}{R}_\alpha{}^\rho{}_{,\mu}{}^\sigma \overset{*}{R}_{\beta\rho,\lambda\sigma}.$$

De (1) il vient $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\beta l^\lambda l^\mu = 0$. Pour (C.1) $\vec{e}_{0|}$ est tel que ([5])

$$T_{\alpha\beta,\lambda\mu}e^\beta_{0|}e^\lambda_{0|}e^\mu_{0|}=a e_{0|\alpha}.$$

3. Considérons le cas 2. $[\vec{e}_{\alpha|}]$ étant le repère orthonormé pour lequel la matrice (H_{IJ}) prend la forme indiquée ci-dessus, on montre aisément que $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ admet la réduction

$$(2)\qquad \begin{aligned} R_{\alpha\beta,\lambda\mu}&=\left(\alpha+\frac{\lambda}{2}\right)(g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu}-g_{\alpha\mu}g_{\beta\lambda})-\beta\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}+K_{\alpha\beta,\lambda\mu}\\ &-\left(3\alpha+\frac{\lambda}{2}\right)\left(F_{\alpha\beta}F_{\lambda\mu}-\overset{*}{F}_{\alpha\beta}\overset{*}{F}_{\lambda\mu}\right)+3\beta\left(F_{\alpha\beta}\overset{*}{F}_{\lambda\mu}+\overset{*}{F}_{\alpha\beta}F_{\lambda\mu}\right), \end{aligned}$$

où

$$(3)\qquad F=\vec{e}_{2|}\wedge\vec{e}_{3|},\qquad \overset{*}{F}=\vec{e}_{1|}\wedge\vec{e}_{0|}$$

et $K_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ est tel que

$$(4)\qquad K_{\alpha\beta,\lambda\mu}=-K_{\beta\alpha,\lambda\mu}=-K_{\alpha\beta,\mu\lambda}=K_{\lambda\mu,\alpha\beta},\qquad K_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha=0,\qquad \overset{*}{K}_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha=0.$$

Supposons qu'il en est ainsi en tout point d'un domaine D. De (1) il vient

(5) $$\nabla_\beta (R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu} l^\alpha l^\lambda) = \nabla_\beta (2\alpha l^\beta l_\mu).$$

Mais, puisque $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$:

(6) $$\nabla_\beta R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu} = 0,$$

(5) peut donc s'écrire

(7) $$R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu} (l^\alpha \nabla_\beta l^\lambda + l^\lambda \nabla_\beta l^\alpha) = 2\alpha t_\mu + l_\mu \nabla_\beta (2\alpha l^\beta)$$

où $\vec{t}$ est le vecteur orthogonal à $\vec{l}$ de composantes $t_\mu = l^\beta \nabla_\beta l_\mu$. En multipliant (7) successivement par $e^\mu_{2|}$ et $e^\mu_{3|}$ il vient, compte tenu de (2), (3) et (4)

(8) $$\left(3\alpha + \frac{\lambda}{2}\right) \vec{e}_{3|} . \vec{t} - 3\beta\, \vec{e}_{2|} . \vec{t} = 0 \qquad 3\beta\, \vec{e}_{3|} . \vec{t} + \left(3\alpha + \frac{\lambda}{2}\right) \vec{e}_{2|} . \vec{t} = 0.$$

Ainsi, si $[3\alpha + (\lambda/2)]^2 + 9\beta^2 \neq 0$, la seule solution de (8) est $\vec{e}_{3|} . \vec{t} = \vec{e}_{2|} . \vec{t} = 0$. $\vec{t}$ étant orthogonal à $\vec{e}_{2|}$, $\vec{e}_{3|}$ et $\vec{l}$ est, donc, nécessairement colinéaire à $\vec{l}$. C'est-à-dire : $l^\beta \nabla_\beta l_\mu = a l_\mu$.

Les trajectoires de $\vec{l}$ sont des géodésiques isotropes de la métrique.

Si $3\alpha + (\lambda/2) = \beta = 0$, (2) devient

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{\lambda}{3} (g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}) + K_{\alpha\beta,\lambda\mu}.$$

Or, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ satisfaisant aux identités de Bianchi et le premier terme du deuxième membre étant à dérivée covariante nulle, on a

$$\underset{\gamma,\alpha,\beta}{S} \nabla_\gamma K_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

Dans ces conditions le résultat précédent reste valable en vertu d'une démonstration de Lichnerowicz ([6]).

Enfin, si $K_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$, on a

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{\lambda}{3} (g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}), \qquad \overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{\lambda}{3} \eta_{\alpha\beta\lambda\mu}.$$

Par conséquent, *quel que soit* $\vec{l}$, isotrope, on a

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^\alpha l^\lambda = -\frac{\lambda}{3} l_\beta l_\mu \qquad \overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^\alpha l^\lambda = 0.$$

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) x^0, variable temporelle. Signature de la métrique : + — — —.

([2]) Le trait vertical placé à droite d'un indice signifie qu'il s'agit d'un indice de numération et non d'un indice tensoriel.

([3]) PETROV, *Sc. Not. kazan State Univ.*, 114, 1954, p. 55.

([4]) BEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1297.

([5]) BEL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1094 et 2096.

([6]) LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3015.

FLUORESCENCE. — *Extension de la technique de microscopie par balayage à l'observation de substances fluorescentes.* Note (*) de MM. **René Bernard, François Davoine** et **Pierre Pinard**, présentée par M. André Léauté.

Un procédé nouveau, dérivé du principe général de microscopie par balayage, permet, par une analyse ponctuelle, d'étudier la répartition de l'émission lumineuse de substances excitées par impact électronique et de faire une image de leur surface.

La microscopie par balayage consiste en une analyse point par point de l'émission électronique secondaire d'un échantillon, cette émission

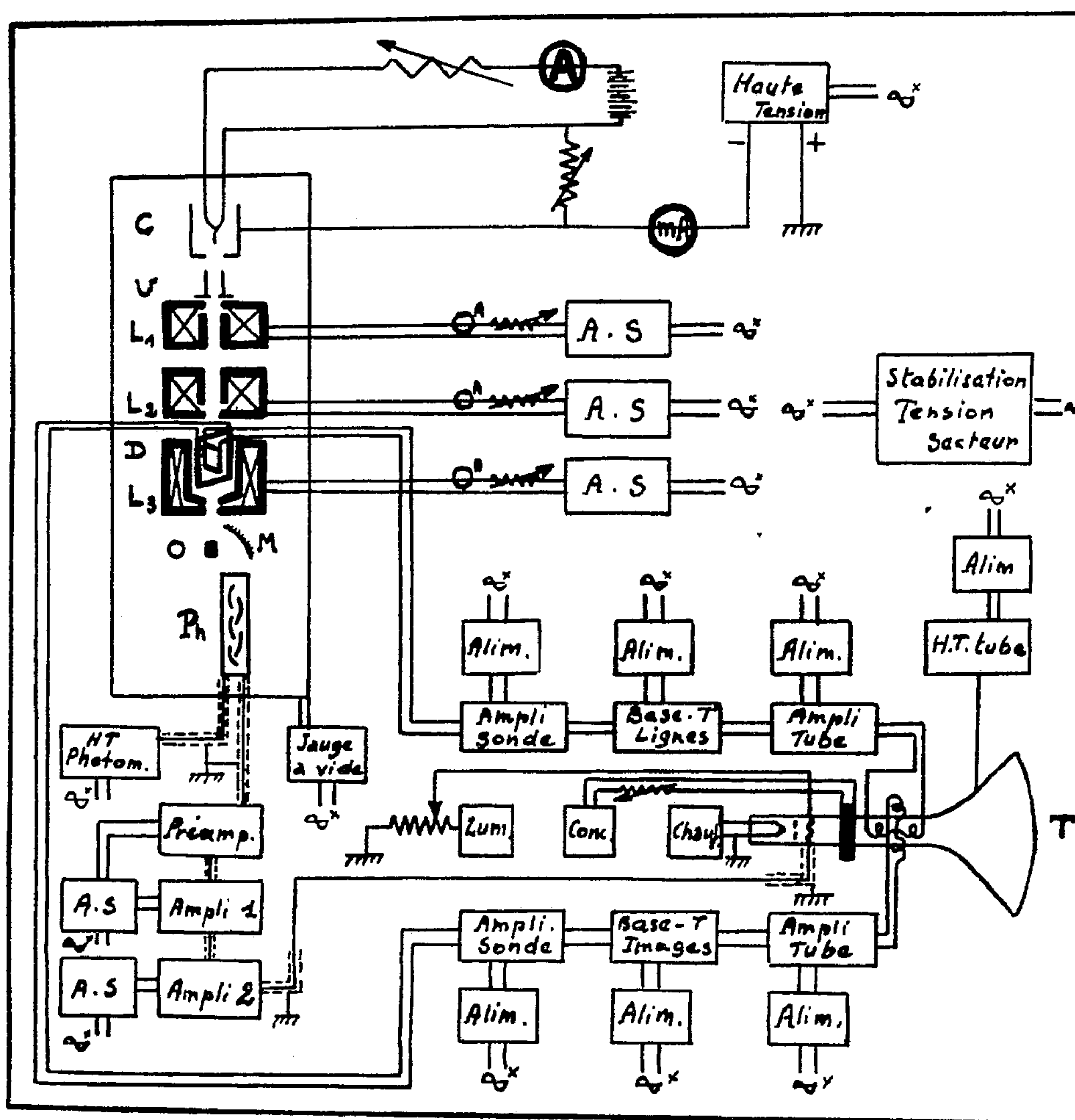


Fig. 1. — Schéma électronique.

secondaire étant recueillie, puis utilisée après amplification pour restituer, sur l'écran d'un tube cathodique, une image agrandie de la surface observée [1], [2], [3], [4]. Nous avons imaginé une variante de cette méthode,

variante dans laquelle le spot électronique analyseur, animé d'un mouvement de balayage, est utilisé pour produire, non plus une émission électronique secondaire, mais l'émission lumineuse locale d'un objet doté de cathodoluminescence.



Fig. 2. — Dépôt de ZnS.

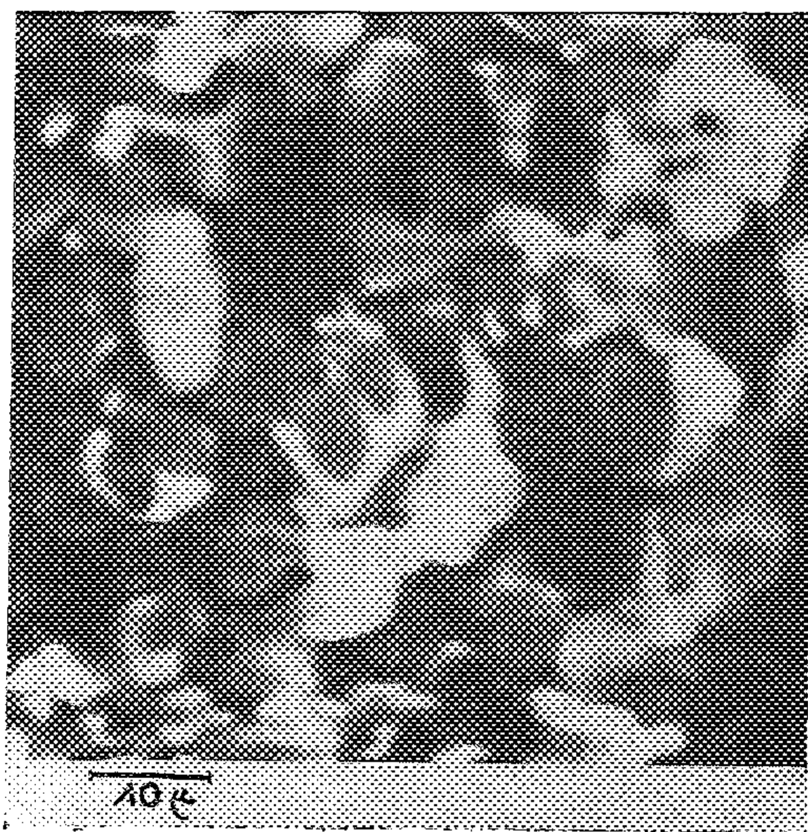


Fig. 3. — Dépôt de WO_4Ca.

Un canon à électrons C (*fig.* 1), muni de trois lentilles magnétiques réductrices L_1, L_2, L_3, produit un spot électronique fin à la surface de l'objet luminescent O. Des bobines de déflexion D assurent le balayage, en lignes et images, d'une surface d'environ 0,1 mm^2. Ce balayage est synchronisé avec le mouvement du faisceau d'un tube cathodique T. L'émission lumineuse de l'objet est, à chaque instant, renvoyée au moyen

d'un miroir concave M sur la photocathode d'un photomultiplicateur d'électrons Ph. Le courant issu de ce dernier sert, après amplification, à moduler le tube cathodique T.

Nous avons commencé à mettre cette technique en œuvre avec des électrons incidents de faible énergie (5 000 eV maximum). A titre d'exemple, les figures 2 et 3 ont trait à des dépôts de sulfure de zinc et de tungstate de calcium.

Le pouvoir séparateur de ces images est surtout limité par la taille du spot analyseur. Dans l'état actuel de notre appareil, il se situe à environ 0,5 μ.

Les vitesses de balayage employées jusqu'ici étaient rapides (200 lignes par image, une image par seconde) et ont limité nos observations à des substances sans rémanence. En outre, le domaine de sensibilité de la photocathode du multiplicateur d'électrons nous a interdit l'examen de substances émettant des longueurs d'onde supérieures à 5 000 Å. Afin d'étendre le champ d'application de l'instrument, un nouvel appareil doté d'une vitesse d'analyse plus lente, d'un photomultiplicateur à sensibilité plus étendue et d'un canon à électrons plus rapides est en cours de construction.

Le but du dispositif ci-dessus décrit est d'étudier les modalités locales d'émission des substances luminescentes sous excitation électronique.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) VON ARDENNE, *Z. Phys.*, 109, 1938, p. 553.

(2) C. BRACHET, *Association technique maritime et aéronautique*, juin 1946.

(3) F. DAVOINE, *Thèse*, Lyon, 1958.

(4) R. BERNARD et F. DAVOINE, *Ann. Univ. Lyon*, 3e série B, 1957, p. 78-86.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur les constantes de dissociation de l'arginine et sur celles de ses complexes avec différents métaux.* Note (*) de Mlle **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes de dissociation de l'acide aminé ont été déterminées à 17, 25, 30, 35 et 40°. On calcule les variations d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie relatives à la dissociation des groupes —COOH et $—NH_3^+$. Dans le même domaine de température on détermine les constantes des complexes arginine-Me^{n+} où $Me^{n+} = Ag^+, Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Mg^{++}, Pb^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}$.

Des études de spectres d'absorption des mélanges arginine-Me^{n+} ont montré que, seule, la partie qui dérive de l'ornithine dans l'arginine est responsable de la complexion avec un ion métallique Me^{n+}, c'est pourquoi nous exposerons seulement les résultats relatifs aux groupes —COOH et $—NH_3^+$ de cette partie.

Les courbes de titrages de l'arginine par HCl obtenues à différentes températures ont permis de déterminer ses constantes de dissociation qui sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Valeurs des constantes de dissociation des groupes —COOH *et* $—NH_3^+$ *de l'arginine à diverses températures.*

	17°.	25°.	30°.	35°.	40°.
$pK'_A(NH_3^+)$	9,27	9,05	8,93	8,80	8,67
$pK'_B(COOH)$	1,98	1,97₅	1,97	1,97	1,96₅

La connaissance des constantes de dissociation à plusieurs températures permet le calcul des variations d'enthalpie ΔH_0, d'énergie libre ΔG_0 et d'entropie ΔS_0 relatives à la dissociation des groupes —COOH et $—NH_3^+$; ces valeurs sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Variations d'entropie, d'enthalpie et d'énergie libre relatives à la dissociation des groupes —COOH *et* $—NH_3^+$ *de l'arginine.*

	ΔH_0 (kcal).	ΔG_0 (kcal).	ΔS_0 (cal.mole⁻¹.deg⁻¹).
$^+H_3N—R—COO^- \rightleftharpoons H_2N—R—COO^- + H^+$	11,00	12,35	—4,5
$^+H_3N—R—COOH \rightleftharpoons {}^+H_3N—R—COO^- + H^+$	0,40	2,69	—7,7

Notons que ces valeurs sont très voisines de celles obtenues pour le glycocolle ([1]) et la méthionine ([2]).

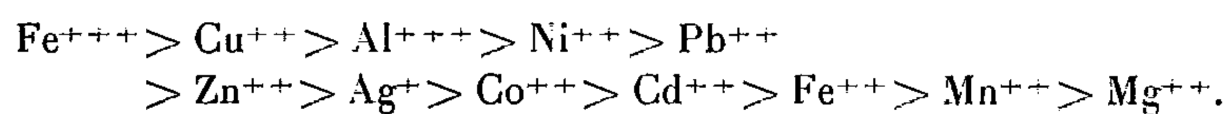
L'influence de la température sur les constantes de dissociation de l'arginine ayant été évaluée, on peut alors faire l'étude des complexes formés entre l'arginine et différents ions métalliques en employant la même méthode que précédemment ([3]). Les valeurs des constantes de formation à différentes températures des complexes étudiés sont groupées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Valeurs des constantes de formation de plusieurs complexes arginine-Me^{n+} *à différentes températures.*

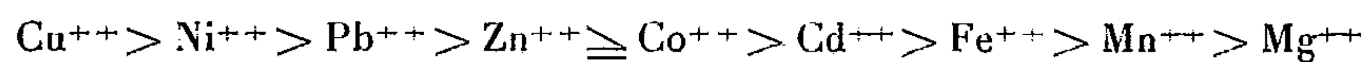
		17°.	25°.	30°.	35°.	40°.
Ag^{+}	$\log k'_1$	4,12	–	–	–	–
	$\log k'_2$	3,95	–	–	–	–
Cu^{++}	$\log k'_1$	7,53	7,34	7,23	7,12	7,02
	$\log k'_2$	6,54	6,42	6,32	6,23	6,15
Cd^{++}	$\log k'_1$	3,31	3,27	3,25	3,22	3,19
	$\log k'_2$	3,30	3,18	3,11	3,03	2,96
Zn^{++}	$\log k'_1$	4,20	4,19	4,17	4,16	4,14
	$\log k'_2$	3,99	3,93	3,89	3,84	3,81
Mn^{++}	$\log k'_1$	–	–	–	2,64	2,60
	$\log k'_2$	–	–	–	1,94	1,90
Mg^{++}	$\log k'_1$	–	1,30	–	–	–
Pb^{++}	$\log k'_1$	4,65	–	–	4,06	3,89
	$\log k'_2$	4,03	–	–	3,36	3,19
Co^{++}	$\log k'_1$	3,79	–	3,73	3,70	3,68
	$\log k'_2$	3,10	–	–	–	2,95
	$\log k'_3$	2,10	–	–	–	2,00
Ni^{++}	$\log k'_1$	4,98	4,92	4,86	4,83	4,77
	$\log k'_2$	4,32	4,20	4,14	4,10	4,04
	$\log k'_3$	3,21	3,08	3,03	2,93	0,85
Fe^{++}	$\log k'_1$	3,29	2,86	–	–	–
Fe^{+++}	$\log k'_1$	–	7,67	–	–	–
	$\log k'_2$	–	7,52	–	–	–
Al^{+++}	$\log k'_1$	6,67	6,63	–	–	–
	$\log k'_2$	6,38	6,23	–	–	–

L'examen du tableau III permet d'établir un ordre de préférence de l'arginine pour les ions métalliques qui est le suivant :



$$Fe^{+++} > Cu^{++} > Al^{+++} > Ni^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} > Ag^{+} > Co^{++} > Cd^{++} > Fe^{++} > Mn^{++} > Mg^{++}.$$

Maley et Mellor ([4]) trouvaient pour des acides aminés comme le glycocolle l'ordre ci-dessous :



$$Cu^{++} > Ni^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} \geqq Co^{++} > Cd^{++} > Fe^{++} > Mn^{++} > Mg^{++}$$

en bon accord, par conséquent, avec celui établi pour l'arginine.

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) B. B. OWEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 24; E. J. COHN et J. EDSALL; *Proteins amino acids and peptides as ions and dipolar ions*, Reinhold Pub., 1948, p. 80.

([2]) S. PELLETIER et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 894.

([3]) S. PELLETIER, J. CURCHOD et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.

([4]) L. E. MALEY et D. P. MELLOR, *Austr. J. Sc. Res.*, A, 2, n° 4, 1949, p. 578.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence sur le spectre infrarouge de l'addition d'accepteurs électroniques aux cétones et aux halogénures d'acides.* Note (*) de M. **Bernard Susz**, transmise par M. Émile Briner.

La formation de composés d'addition des cétones et des halogénures d'acide avec des accepteurs électroniques (acides de Lewis), provoque des déplacements intramoléculaires des charges négatives du donneur qui ont une influence considérable sur le spectre de vibration. Mais c'est avant tout la fréquence de valence ν (C=O) associée à la liaison carbonyle qui est perturbée et qui permet une interprétation directe.

Qu'on parte de cétones aliphatiques ou aromatiques, l'addition de l'accepteur abaisse fortement cette fréquence. Le tableau suivant indique les déplacements ($-\Delta\nu$ cm^{-1}) que nous avons mesurés avec divers collaborateurs [(1) à (5)] ainsi que deux valeurs (*) récemment publiées par Terenin (6).

Accepteur.	Acétone.	Dipropylcétone.	Acétophénone.	Benzophénone.
$HgCl_2$	–	–	18	–
$ZnCl_2$	–	–	47	–
BF_3	70	70	107	112
$TiCl_4$	–	–	118	144
$SnCl_4$	75 (*)	–	–	–
$AlCl_3$	–	–	120	122
$FeCl_3$	–	–	130	145
$AlBr_3$	85 (*)	–	130	142

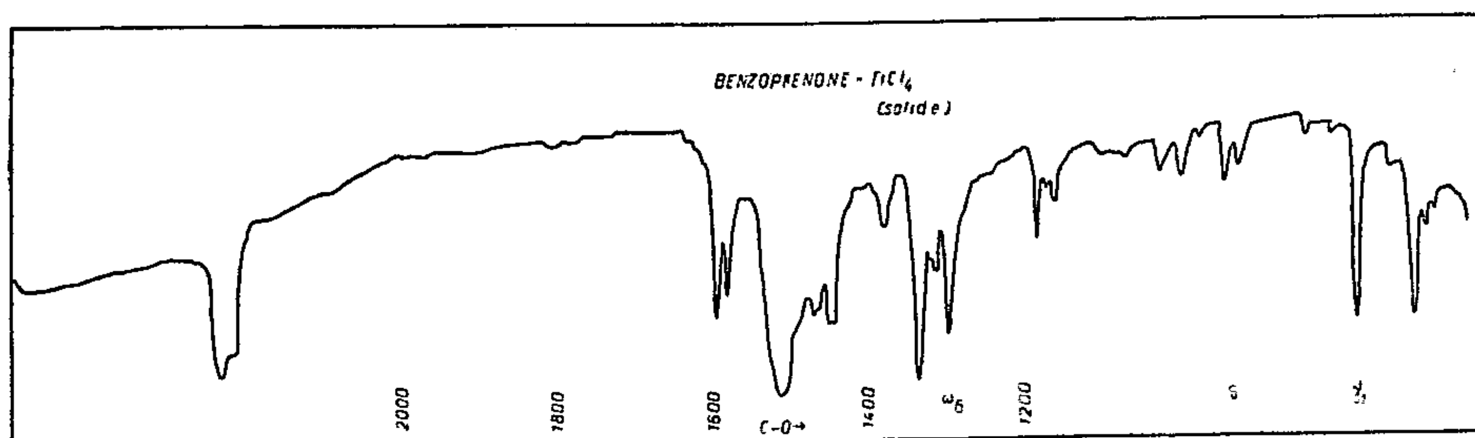
Pour une même cétone, l'abaissement est donc d'autant plus marqué que l'accepteur est plus actif au cours de la synthèse cétonique de Friedel et Crafts. Étudiés à l'état solide, les composés cités sont pour la plupart peu solubles dans les dissolvants non polaires. Avec P. Chalandon (4), nous avons cependant obtenu le spectre d'absorption en milieu benzénique des complexes de l'acétophénone uni à BF_3, $FeCl_3$ et $AlCl_3$: les fréquences sont presque les mêmes qu'à l'état cristallisé, ce qui prouve que de tels composés peuvent exister aussi en solution et se former au cours de la synthèse cétonique.

Dans le spectre infrarouge du composé benzophénone-$TiCl_4$, déterminé avec A. Lachavanne (5) et reproduit ci-dessous, on constate bien que ν (C=O) = 1657 cm^{-1} est absent, mais remplacé par une forte bande ν (C=O) perturbé, située vers 1513 cm^{-1}. Le groupe carbonyle fixe donc l'accepteur par une liaison de coordination formée grâce à l'une des paires libres de l'atome d'oxygène. Cette manière de voir est confirmée par l'étude du moment de dipôle du dipropylcétone-BF_3, que nous avons mesuré en solution benzénique, car le spectre d'absorption nous a certifié son existence dans ce dissolvant. Ce moment, égal à 6,6 D, est de 4,0 D supérieur à celui de la cétone, ce qui correspond bien à l'addition de BF_3

par liaison dative, en tenant compte de la valeur probable de l'angle formé par les liaisons CO et OB.

Puisque les cétones aromatiques présentent des abaissements plus marqués que les cétones aliphatiques, le renforcement de la mobilité électronique par conjugaison joue un rôle dans la formation du complexe et $\Delta\nu$ se trouve en rapport avec le déplacement des charges négatives.

Le calcul des constantes de force du composé d'addition ne semble guère possible : la symétrie maximum n'est que C_s et la valeur correcte de l'angle des liaisons CO et O-métal est inconnue. En comparant les fréquences expérimentales avec celles que livre un modèle très simplifié de l'acétone-BF_3, il paraît bien que k_{CO} doit diminuer dans le composé d'addition,



ainsi que l'ordre de la liaison carbonyle. Les déplacements observés de ν (CO) sont de même sens que ceux que provoque la substitution en position para de groupes nucléophiles sur l'acétophénone, mais beaucoup plus importants. Dans les deux cas, un afflux de charge négative est dirigé vers l'oxygène cétonique. Kainer et Otting [7] ont constaté un effet semblable pour les complexes du type chloranile-tétraméthyle-*p*-phénylènediamine ($\Delta\nu$, environ — 150 cm^{-1}) et vont juqu'à proposer l'existence d'un anion carbonylé.

Il était alors intéressant de rechercher dans quelles circonstances la formation d'un composé d'addition peut exercer, sur la fréquence carbonyle une variation opposée, une élévation semblable à celles que provoquent la substitution en position para de groupes électrophiles sur l'acétophénone ou le remplacement de Cl par F dans un halogénure d'acide.

Avec J.-J. Wuhrmann [8], nous avons préparé les trois composés CH_3COF, BF_3, $CH_3COCl, AlCl_3$ et chlorure de mésitoyle-$AlCl_3$. La fréquence normale ν (C=O) disparaît de leurs spectres infrarouges. La formation de l'ion BF_4^- est certaine pour le premier, car ses fréquences caractéristiques sont clairement présentes. L'existence de $AlCl_4^-$ semble bien assurée pour les deux autres par la fréquence 500 cm^{-1}, très proche de celle qui a été observée par Gerding et Houtgraaf [9] en effet Raman pour NOCl, $AlCl_3$. Des ions carboxonium sont donc formés parallèlement, dans ces composés solides, et leur spectre est caractérisé par une fréquence nouvelle, très intense : 2 300 pour l'acétylium et 2190 cm^{-1} pour le mésitoylium; ces

valeurs se situent dans le domaine des « triples liaisons » et traduisent une répartition électronique voisine de celle de l'oxyde de carbone ($2140\ cm^{-1}$), avec une résonance tendant à déplacer les électrons de l'oxygène vers l'atome de carbone par rapport à la distribution des charges d'un halogénure d'acide et surtout d'une cétone.

D. Cook a récemment publié ([10]) les spectres d'absorption du mélange liquide CH_3COCl, $AlCl_3$ ainsi que de sa solution dans $C_6H_5NO_2$ et attribue également à la présence d'ions acétylium les fréquences 2 203 et 2 307 cm^{-1}; ces ions pourraient alors jouer un rôle dans la synthèse cétonique. Les composés d'addition de l'urée avec des sels métalliques, étudiés par Penland, Mizushima et coll. ([11]), présentent tantôt un abaissement de ν (CO) (avec $FeCl_3$, par exemple), tantôt une élévation (avec $PtCl_2$) et ces auteurs suggèrent que la liaison est « oxygène-métal » dans le premier cas et « azote-métal » dans le second.

Cet ensemble cohérent d'interprétations éclaire la constitution de ces composés. Les chlorures d'acides peuvent cependant subir aussi parfois un abaissement de ν (CO) par formation d'un composé d'addition par liaison dative. C'est ce qu'ont constaté Cooke, Herschmann et Susz ([2]) pour le chlorure de benzoyle, D. Cook ([10]) pour le complexe liquide de CH_3COCl et $AlCl_3$ et D. Cassimatis au cours d'essais préliminaires sur le composé de CH_3COCl avec $TiCl_4$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) B. Susz et I. Cooke, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1273.
(2) I. Cooke, B. Susz et Ch. Herschmann, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1280.
(3) A.-M. Vuagnat et B. Susz, *Archives des Sciences*, 9, 1956, p. 325.
(4) P. Chalandon et B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 697 et 1332.
(5) B. Susz et A. Lachavanne, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 634.
(6) A. Terenin, W. Filimonow et D. Bystrow, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 181.
(7) H. Kainer et W. Otting, *Chem. Berichte*, 88, 1955, p. 1921.
(8) J.-J. Wuhrmann et B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 722 et 971.
(9) H. Gerding et V. Houtgraaf, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 21.
(10) D. Cook, *Canad. J. Chemistry*, 37, 1959, p. 48.
(11) R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran et J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1575.

(*Laboratoire de Chimie physique, Université de Genève, Suisse.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité des oxydes de la série du titane.* Note (*) de MM. **Pierre Turlier** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note ([1]), L. Eyraud, C. Eyraud et nous avons montré que la température de début de réaction entre le bioxyde de titane et le carbonate de baryum diminue quand augmente la surface de contact entre les réactifs. Pour ce faire, il suffit de malaxer le mélange des réactifs dans un broyeur à boulets, ce qui provoque un enrobage des cristaux de carbonate par les fragments de grains d'anatase. La température à laquelle cette réaction entre solides acquiert une vitesse mesurable peut ainsi être abaissée jusqu'à une valeur limite de 715°C environ, très proche de la température de Tammann du carbonate de baryum (733°). Depuis lors nous avons établi que la réaction entre l'anhydride titanique et le carbonate de strontium débute vers 700°, donc au voisinage de la température de Tammann de l'oxyde de titane (680°) qui est ici le réactif le plus réfractaire.

Il était intéressant de substituer à l'anatase les autres oxydes de la même série, zircone, oxyde d'hafnium et thorine, afin d'examiner les conditions dans lesquelles ces solides plus réfractaires que l'oxyde de titane (leurs températures de Tammann sont respectivement de 1221, 1270 et 1388°) commencent à déplacer le gaz carbonique du carbonate de baryum, seul carbonate alcalino-terreux non dissociable spontanément à des températures aussi élevées. Les mélanges de réactifs ont tous été malaxés pendant une vingtaine d'heures et les caractères essentiels des réactions mises en lumière par analyse thermique différentielle. Les quatre courbes de la figure reproduisent les enregistrements obtenus par cette technique et concernent, dans l'ordre de la numération, les réactions avec le carbonate de baryum de TiO_2, ZrO_2, HfO_2 et ThO_2. Dans ces expériences la vitesse de montée de température était de 10° par minute.

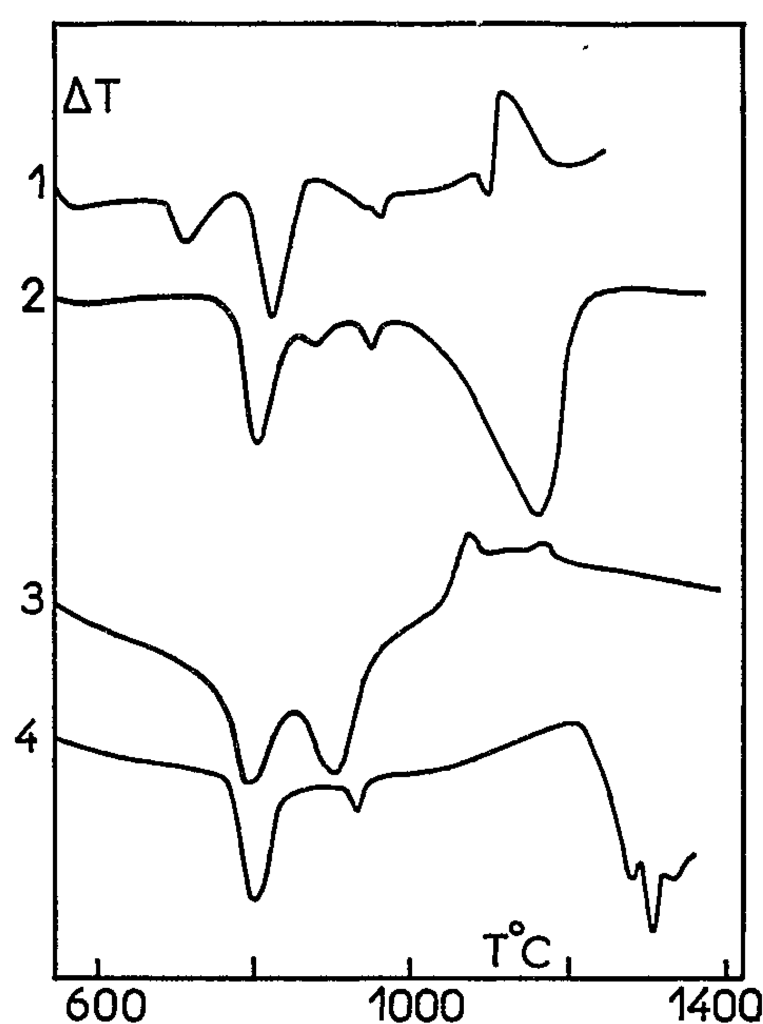
Sur toutes ces courbes s'observe à 810° la transformation structurale du carbonate de baryum γ en variété β et, sur les courbes 1, 2 et 4, la transformation de cette phase β en phase α. Les autres effets thermiques sont le fait de réactions chimiques ([2]).

La thorine ne réagit qu'à température très élevée. Le phénomène endothermique le plus net n'apparaît qu'à 1320° (courbe 4), soit 60 à 70° en dessous de la température de Tammann de cet oxyde très réfractaire. L'analyse radiocristalline révèle alors, dans le mélange soumis à l'analyse thermique, la présence d'une phase cubique de paramètre 4,484 Å. Il s'agit du thorate $BaThO_3$ déjà préparé et décrit par Hoffmann ([3]) qui indique pour paramètre 4,489 Å.

La zircone réagit à température plus basse, le phénomène endothermique le plus net se manifeste à 1170° (courbe 2), température encore

proche de la température de Tammann de ZrO_2 (1221°). Le produit de la réaction est le zirconate $BaZrO_3$. Ce composé possède la structure pérovskite idéale avec un paramètre de maille de 4,181 Å ([4]). Nos clichés de diffraction X correspondent à une substance de réseau cubique ayant pour paramètre 4,179 Å.

Par contre, le système HfO_2-$BaCO_3$ diffère nettement des trois précédents. Malgré la très grande ressemblance des oxydes HfO_2 et ZrO_2, le premier étant légèrement moins fusible que le second, l'analyse thermique différentielle révèle que la réaction débute ici beaucoup plus tôt,



et atteint sa vitesse maximum à 900°. A 1270°, la transformation est déjà achevée. Le produit formé est le hafnate $BaHfO_3$, composé cubique signalé par Pepinsky ([5]) qui donne pour paramètre de maille 4,173 Å. Nos diagrammes de diffraction nous donnent 4,169 Å.

Une réactivité aussi différente d'oxydes assez voisins pour être isomorphes, les rayons ioniques de Zr^{4+} et Hf^{4+} étant égaux à 5 % près ([6]), et de fusibilité comparable ne saurait être attribuée à des différences de caractères structuraux. Mais diffraction X et microscopie électronique nous ont révélé que la texture des échantillons de ZrO_2 et HfO_2 utilisés dans nos expériences diffère profondément. Alors que la zircone se présente sous forme d'aiguilles de quelques microns, l'oxyde d'hafnium est constitué d'amas de grains minuscules dont les dimensions individuelles sont de l'ordre de 100 Å. La réactivité anormale de l'oxyde d'hafnium peut logiquement être attribuée à cet état de division extrêmement poussé du réactif le plus réfractaire.

Il résulte des expériences résumées dans la présente Note et la précé-

dente que, dans tous les cas, sauf un, examinés ici, *la réaction entre solides n'acquiert une vitesse notable que lorsqu'est atteinte la température de Tammann du réactif le plus réfractaire.* Ce fait ne peut s'observer que si l'interface réactionnelle est initialement assez importante, condition qui paraît habituellement satisfaite par la mise en œuvre durant un temps suffisant des méthodes mécaniques usuelles de fragmentation. Mais si, par un artifice quelconque, le réactif le moins fusible peut être obtenu à un état de division beaucoup plus grand, la réactivité se manifeste à température nettement plus faible, en désaccord avec la règle énoncée ci-dessus. Hors le cas du système HfO_2-$BaCO_3$ signalé ici, quelques résultats analogues ont déjà été observés. Le plus net est celui signalé par Silvent et Trambouze (7) pour le système MoO_3-NiO quand l'oxyde de nickel utilisé possède une grande surface spécifique et la non-stœchiométrie liée à cet état de division. *Il paraît donc logique de relier une exaltation de la réactivité à l'état solide, non à une fragmentation très grande du ou d'un des réactifs, mais à ses conséquences sur les propriétés fondamentales de l'état solide.*

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 422.

(2) W. Trzebiatowski, J. Wojciechowska et J. Damm, *Roczniki Chem.*, 26, 1952, p. 12.

(3) A. Hoffmann, *Z. Phys. Chem.*, B 28, 1935, p. 65.

(4) H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.*, 58, 1946, p. 133.

(5) G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 812.

(6) H. D. Megaw, *Ferroelectricity in Cristals*, Londres, 1957, p. 84.

(7) A. Silvent et Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 24, 1957, p. 1305.

(8) Seule la courbe 1 révèle vers 1200° l'existence d'une réaction exothermique dans le cas du système TiO_2-$BaCO_3$. Nos analyses chimiques et radiocristallographiques confirment, en accord avec Trzebiatowski (2), qu'il s'agit alors, non d'une réorganisation cristalline ou texturale mais d'une réaction entre les dernières fractions d'anatase libre et un titanate basique formé endothermiquement vers 1050° aux dépens du carbonate de baryum n'ayant pas été transformé en métatitanate aux températures plus modérées.

ÉLECTROCHIMIE. — *Coefficient et angle d'activité des ions.* Note (*) de M. **Florent Heitz**, présentée par M. Paul Pascal.

Introduction. — La notion de molécule dissociée permet d'exprimer le coefficient d'activité des électrolytes sous une forme simple. Pour un électrolyte fort, 1-1 par exemple pour simplifier les notations, en solution à température T et à pression P constantes, tout électron de valence peut être considéré ([1]) comme décrivant, en moyenne dans le temps, une trajectoire autour des noyaux d'un anion et d'un cation; l'ensemble constituant un molécule dite « dissociée ».

En admettant comme seule hypothèse, que cette trajectoire est décrite dans un milieu de constante diélectrique D, celle de la solution, son rayon moyen r dans le cas des solutions diluées se trouve avoir pour valeur

$$r = \frac{1}{K} + \mathring{a},$$

où $1/K$ est le rayon de l'atmosphère ionique et $\mathring{a}$ la distance minimum d'approche des ions comme la théorie de Debye et Hückel les ont définis.

Calcul du coefficient d'activité. — Ce calcul s'effectue à partir de la différence d'énergie libre entre la solution à l'état idéal et à l'état dissocié. Suivant un processus classique, il faut évaluer l'énergie d'origine électrique nécessaire pour éloigner à l'infini un ion, le décharger et le remettre en solution.

1° *Énergie électrostatique.* — Les molécules dissociées peuvent être considérées, à partir d'une certaine distance, et en première approximation, comme des ensembles électriquement neutres. Chaque ion se trouve donc simplement dans un champ dérivant du potentiel V créé par une charge électrique située à la distance : $r = (1/K) + \mathring{a}$. Le calcul classique de Debye et Hückel donne alors l'énergie électrostatique mise en jeu : $W_i = -(e^2/2\,Dr)$.

2° *Énergie électromagnétique.* — La notion de molécule dissociée implique que la charge située à la distance r de l'ion est en réalité un électron en mouvement. Il y a donc rayonnement d'un champ électromagnétique dont il faut tenir compte dans l'évaluation de la différence d'énergie libre entre l'état idéal et l'état dissocié. Soit n, le nombre d'ions de l'électrolyte par unité de volume de solution. En éloignant à l'infini un ion, il faut considérer, pour le calcul du coefficient d'activité, que cet ion est entouré d'un volume $1/n$ de solvant où se trouve emmagasinée l'énergie relative à un ion. Pour calculer cette énergie électromagnétique localisée dans un petit volume de solution entourant l'ion, la trajectoire de l'électron de valence sera supposée, en première approximation, circulaire de rayon r. Pour un petit domaine entourant le centre de la trajectoire et pour une vitesse de l'électron supposée faible devant la vitesse de la lumière, cette énergie électro-

magnétique se réduit, en première approximation, à l'énergie d'origine électrique de l'onde de vitesse. Pour chaque volume $1/n$, cette énergie peut se mettre sous la forme

$$W_j = \frac{1}{kT} \frac{W_i^2}{(1+K\mathring{a})},$$

où k est la constante de Boltzmann.

Comme cette expression fait intervenir des termes en W_i^2, il faut tenir compte des termes de potentiel de puissance égale ou supérieure à 2 généralement négligés dans le calcul du coefficient d'activité. Or en remarquant que si :

$$\mathring{a} = \frac{1}{3} \frac{e^2}{DkT} \quad (^2),$$

l'équation du potentiel de la théorie de Debye et Hückel est vérifiée jusqu'au troisième ordre près, l'expression du coefficient d'activité sera donnée avec une assez bonne approximation par

$$RT \operatorname{Log} f = W_i + W_j$$

ou encore d'après la valeur de $\mathring{a}$:

$$\begin{aligned} \operatorname{Log} f &= -\frac{1}{2} \frac{e^2}{DkT} K + \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} \frac{e^2}{DkT} K\right)^2 - \left(\frac{1}{2} \frac{e^2}{DkT} K\right)^2 + \ldots \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{DkT} K - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{2} \frac{e^2}{DkT} K\right)^2 - \ldots . \end{aligned}$$

En posant

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{DkT} K},$$

l'expression du coefficient peut se mettre, avec une assez bonne approximation, sous la forme

$$f = \cos \omega.$$

D'une manière plus générale, pour tenir compte des effets électromagnétiques, l'expression du coefficient d'activité

$$\operatorname{Log} f = -\frac{1}{2} \frac{z^2 e^2}{DkT} K$$

donnée par la théorie de Debye et Hückel pour des solutions très diluées, doit être remplacée par

$$f = \cos \omega, \qquad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{e^2}{DkT} K}.$$

Pour des solutions plus concentrées, l'expression

$$\operatorname{Log} f = -\frac{1}{2} \frac{z^2 e^2}{DkT} \frac{K}{(1+K\mathring{a})}$$

sera de même remplacée par

$$f = \cos \omega,$$

avec cette fois

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{DkT} \frac{K}{(1 + K\mathring{a})}}.$$

Conclusion : Angle d'activité. — L'angle ω intervenant dans cette expression du coefficient d'activité est appelé angle d'activité. Cette notion d'angle d'activité peut être étendue aux électrolytes partiellement dissociés ([3]), si les molécules dissociées sont seules envisagées comme constituant le corps dissous, le solvant comprenant non seulement les molécules du solvant proprement dit, mais aussi les molécules non dissociées de l'électrolyte.

L'expression donnée pour l'angle d'activité permet l'étude des solutions d'électrolytes même moyennement concentrées.

(*) Séance du 13 avril 1959.

([1]) F. HEITZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1339.

([2]) F. HEITZ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1812.

([3]) F. HEITZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1189.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions de fixation du soufre radioactif à la surface du fer polycristallin et relations avec l'orientation cristalline du métal.* Note (*) de MM. **Bernard Le Boucher**, **César Libanati** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La fixation du ^{35}S à la surface du fer par voie, soit aqueuse, soit gazeuse, aux températures voisines de l'ambiante, est influencée par la présence de l'oxygène à la surface du métal ou dans le milieu d'attaque. Dans les conditions où la présence de l'oxygène est minimale, la fixation du ^{35}S est fonction de l'orientation cristalline du métal.

En raison du rôle important joué par les composés du soufre dans la corrosion des métaux, nous avons cherché à préciser les conditions de fixation du soufre à la surface du fer. Nous avons utilisé, dans ce but, les méthodes de radiotraceurs dont la sélectivité et la sensibilité sont parfaitement adaptées à la détection de traces infimes de soufre, qui peuvent cependant jouer un rôle considérable dans le processus de corrosion.

Dans une première série d'essais, nous avons immergé dans de *l'eau pure*, à 20° C, une lame de fer, polie électrolytiquement (bain de Jacquet) à proximité d'une « source » de soufre radioactif constituée par une feuille de platine sur laquelle a été déposé au préalable du ^{35}S par immersion dans une solution de soufre dans du toluène (0,067 mg de soufre et 0,1 mc/cm^3) suivie d'un séchage. On constate un transfert de ^{35}S à la surface du fer. Les images autoradiographiques (pose : 15 jours) confirment la présence de ^{35}S sur le fer : tantôt on observe un dépôt de ^{35}S plus ou moins uniforme, sans relation avec la structure micrographique (*fig.* 1), tantôt une fixation plus ou moins grande suivant l'orientation des grains. Ces résultats erratiques semblent dus à la présence d'oxygène dans l'eau : la quantité de soufre fixée est en moyenne plus grande quand l'eau est désaérée.

Dans une seconde série d'essais, nous avons opéré en définissant, d'une manière plus rigoureuse, l'état de surface initial du métal. La lame de fer à gros grains est polie spéculairement au diamant, recuite 1 h à 800° C sous hydrogène pur et sec (point de rosée : — 50° C). Ce traitement a pour objet de définir un état de surface absolument exempt de couches d'oxyde ou de film d'oxygène adsorbé chimiquement ([1]). Il permet la croissance ultérieure, dans des conditions bien reproductibles de couches d'oxyde épitaxiques ([2]), ([3]).

La lame de fer ainsi préparée est soumise à l'action de *vapeur de soufre* en l'introduisant *sans passage à l'air* dans une enceinte étanche, remplie d'hydrogène pur, à proximité d'une source de ^{35}S identique à celle des premiers essais. La température maintenue à 50° C fixe la tension de vapeur du soufre à 2.10^{-4} mm Hg. L'essai dure 20 h. On voit sur l'autoradio-

graphie de la figure 2 que dans ces conditions il existe une relation étroite entre la quantité de ^{35}S fixée et la structure du métal. La comparaison de l'image autoradiographique et de la structure micrographique (*fig.* 3)

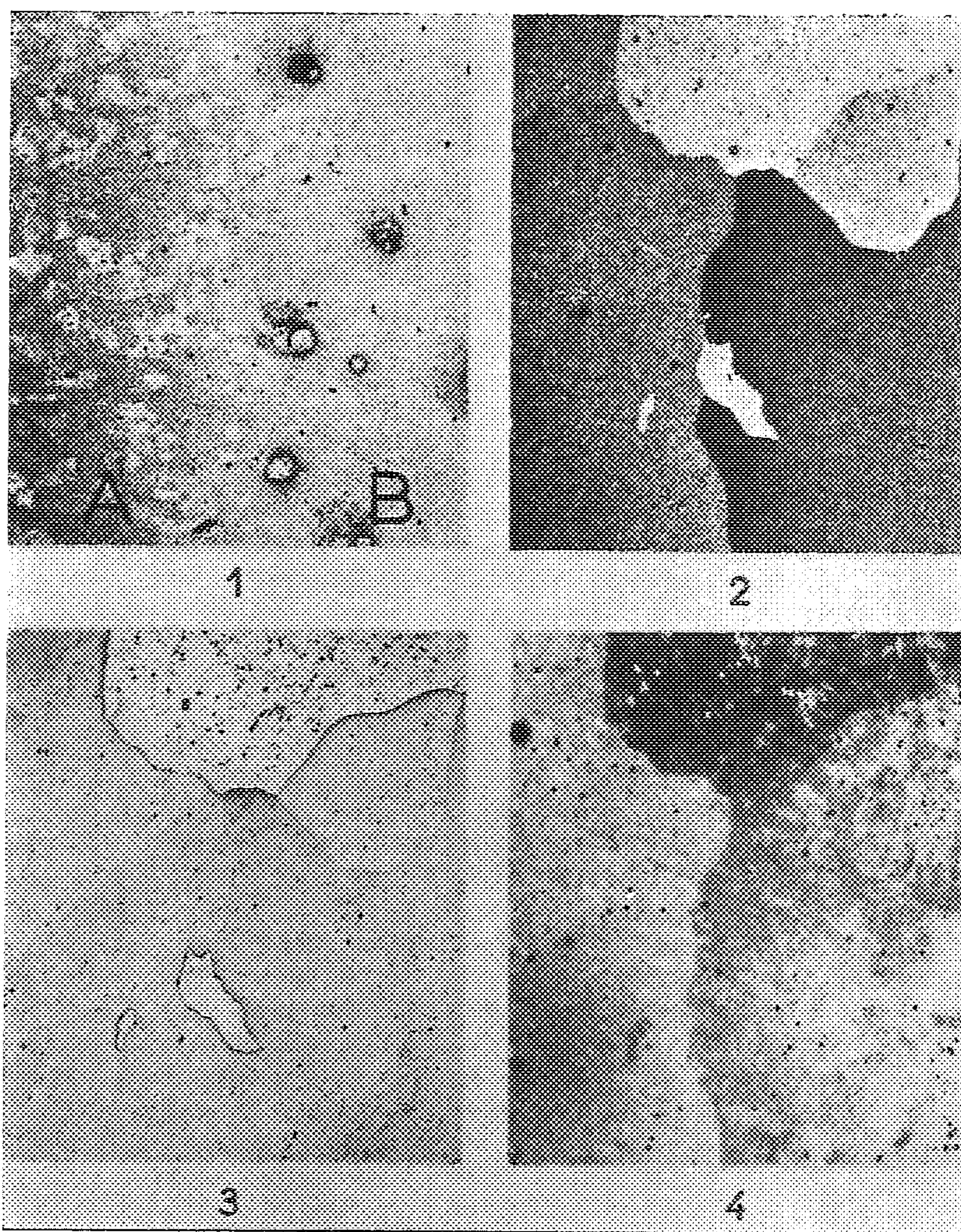


Fig. 1. — Autoradiographie d'une lame de fer soumise à l'action de soufre en milieu aqueux non désaéré (G × 20). Pose : 360 h.
A, zone avec relation structurale;
B, zone à fixation uniforme.

Fig. 2. — Autoradiographie d'une lame de fer soumise à l'action de vapeur de soufre en présence d'hydrogène à 50° C (G × 10). Pose : 21 h.

Fig. 3. — Même plage, attaque macrographique à l'acide nitrique 3 % dans l'alcool, additionné de 1 % d'eau oxygénée à 100 vol. (G × 10).

Fig. 4. — Autoradiographie de la même plage exposée 48 h à l'air sec avant action de la vapeur de soufre en présence d'hydrogène à 50° C (G × 10). Pose : 310 h.

montre que la fixation du soufre est uniforme à la surface d'un même grain, mais variable d'un grain à l'autre. Des mesures microphotométriques sur les autoradiographies nous ont montré que la quantité de soufre fixée était maximale sur les cristaux d'orientation voisine de (111) et minimale sur ceux d'orientation proche de (110). La figure 2 montre que des cristaux d'orientation peu différente (joint de grain peu marqué) fixent à peu près la même quantité de soufre.

A la lumière de ces expériences, nous avons repris les essais en phase liquide : à condition que *l'eau soit parfaitement désaérée* et que l'état de surface du fer soit défini comme ci-dessus, on observe également une fixation du soufre en relation étroite avec l'orientation des cristaux.

En conclusion, ces résultats peuvent s'expliquer en attribuant à l'oxygène *un rôle compétitif* dans la fixation du soufre à la surface du fer aux *températures voisines de l'ambiante*. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience suivante : l'échantillon de fer correspondant aux figures 2 et 3 est repoli, puis traité à nouveau à 800° C sous hydrogène pur et sec. Le métal est alors laissé à l'air sec à 20° C pendant 48 h, avant d'être mis au contact de la vapeur de ^{35}S sous atmosphère d'hydrogène à 50° C comme ci-dessus; on constate alors que l'activité globale due au ^{35}S est beaucoup plus faible. En outre, l'autoradiographie (*fig.* 4) montre un minimum de soufre déposé sur le cristal qui en avait fixé le plus dans la première expérience (650 coups/mn au lieu de 9 250).

Nous nous proposons, dans une publication ultérieure, de préciser la nature du dépôt de ^{35}S à la surface du fer, ainsi que la compétition entre le soufre et l'oxygène dans ce phénomène.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) J. Moreau et J. Bénard, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 787.

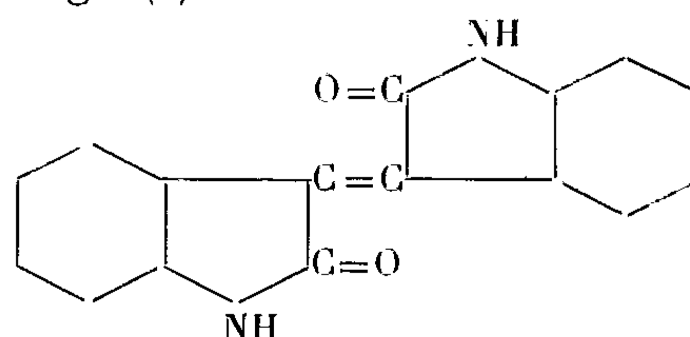
(2) J. Bardolle, *Thèse*, Paris, 1955.

(3) G. Cizeron et J. Slobodanka-Mititch, *Comptes rendus*, 242, 1957, p. 1177.

(*Laboratoire de Corrosion de l'Institut Français du Pétrole et Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Structure cristalline de l'isoindigo.* Note (*) de Mme **Hélène von Eller-Pandraud** (1), présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux d'isoindigo (2)



sont obtenus par sublimation à l'air dans une petite capsule. Ils se présentent sous forme de plaquettes de dimensions réduites qui, observées

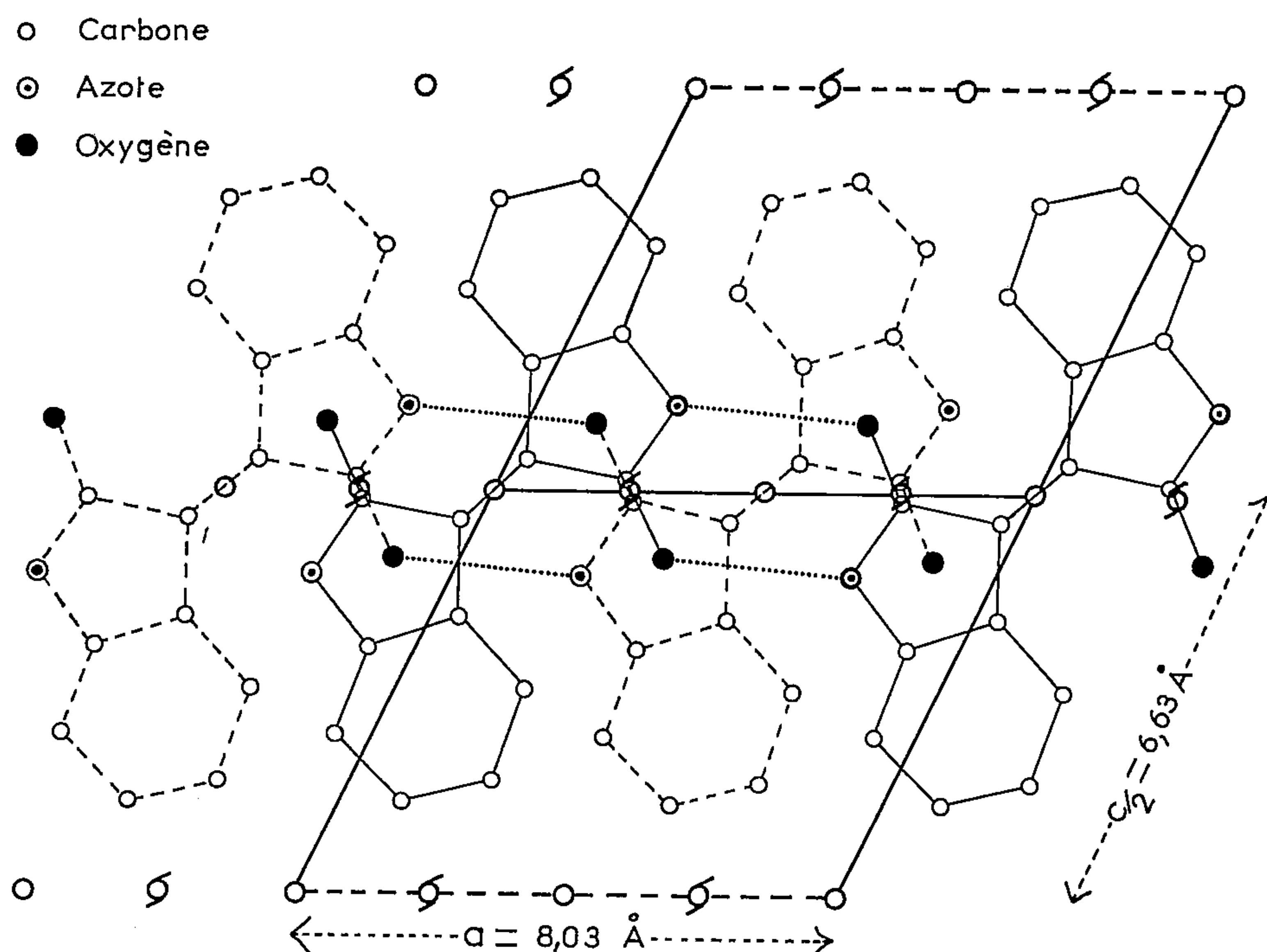


Fig. 1. — Projection de la structure sur le plan zOx.
——————— Molécules situées dans le plan $y = 0$.
- - - - - - - - - - Molécules situées dans le plan $y = 1/2$.
.... Liaisons hydrogène.

au microscope polarisant, s'éteignent parallèlement à leur direction d'allongement. La maille monoclinique a les dimensions suivantes :

$$a = 8,03\ \text{Å} \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$b = 6,40\ \text{Å} \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$c = 13,25\ \text{Å} \pm 0,03\ \text{Å},$$
$$\beta = 116^\circ,$$
$$V = 612\ \text{Å}^3.$$

La densité, calculée avec l'hypothèse de deux molécules par maille, est de 1,41, valeur expérimentalement contrôlée.

Les réflexions observables :

$h0l$ pour $h = 2n$;

$0k0$ pour $k = 2n$;

hkl pour $h + k = 2n$;

caractérisent trois groupes spatiaux dont seul s'est avéré correct C $2/m$ (C^3_{2h}), centré, à huit unités asymétriques par maille. Pour qu'il n'y ait que deux molécules dans la maille, celles-ci doivent posséder un centre d'inversion et, de plus, la symétrie d'un plan miroir vrai. La molécule d'isoindigo est donc centrosymétrique et rigoureusement plane.

Dans le but de déterminer la structure, de nombreux essais de positions atomiques ont été effectués jusqu'à ce qu'un accord satisfaisant soit obtenu entre les facteurs de structure calculés et observés. A ce stade, le raffinement s'est poursuivi par le calcul de sections de densité électronique dans le plan miroir (z, $y = 0$, x), puis par le calcul de séries différence ($\rho_0 - \rho_c$) dans ce même plan. L'erreur sur les positions atomiques est évaluée à 0,02 Å. La figure 1 donne la projection de la structure sur le plan zOx.

Les coordonnées des atomes obtenues en dernier lieu sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{z}{c}$.	$\frac{y}{b}$.
C_1	−0,237	0,013	0
C_2	−0,036	0,037	-
C_3	0,048	0,1582	-
C_4	0,232	0,246	-
C_5	0,257	0,360	-
C_6	0,116	0,388	-
C_7	−0,070	0,3055	-
C_8	−0,090	0,196	-
N	−0,262	0,106	-
O	−0,373	−0,083	-

On en déduit les distances entre atomes et les angles de valence :

C_1-C_2	1,50 Å	C_7-C_8	1,39 Å
C_2-C_3	1,45	C_3-C_8	1,40
C_3-C_4	1,43	C_8-N	1,38
C_4-C_5	1,44	C_1-N	1,33
C_5-C_6	1,34	C_1-O	1,27
C_6-C_7	1,42	C_2-C'_2	1,34
(N-C_1-O)	131°	(C_2-C_3-C_4)	137°
(O-C_1-C_2)	126	(C_2-C_3-C_8)	110
(C_2-C_1-N)	113	(C_4-C_3-C_8)	114
(C_1-C_2-C'_2)	128	(C_3-C_4-C_5)	119
(C'_2-C_2-C_3)	132	(C_4-C_5-C_6)	123
(C_1-C_2-C_3)	100	(C_5-C_6-C_7)	121
(C_6-C_7-C_8)	114	(C_3-C_8-N)	110
(C_7-C_8-C_3)	129	(C_8-N-C_1)	108
(C_7-C_8-N)	121		

Les molécules d'isoindigo se disposent dans le cristal en couches parallèles au plan zOx, séparées par l'intervalle $b/2 = 3,20$ Å. Aucune interaction n'existe entre atomes de couches différentes. Dans le plan zOx, soit (I) la molécule centrée sur l'origine et (II) celle qui s'en déduit par translation de $+\vec{a}$. Les distances $O'_{I} - N_{II}$ et $N'_{I} - O_{II}$, centrosymétriques l'une de l'autre, sont égales à 2,81 Å, dimension d'une liaison hydrogène longue. En ceci, l'isoindigo se rapproche de l'indigo (3), de l'isatine (4) et de l'indirubine (5) où la présence de telles liaisons joue un rôle important dans l'édification du cristal et dans la configuration du cycle pentagonal de la molécule.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Maire pour les calculs quantitatifs de facteurs de structure effectués au centre de calcul de l'Institut Henri Poincaré.

(2) Le Docteur S. J. Holt de Londres a mis à notre disposition un échantillon de ce composé.

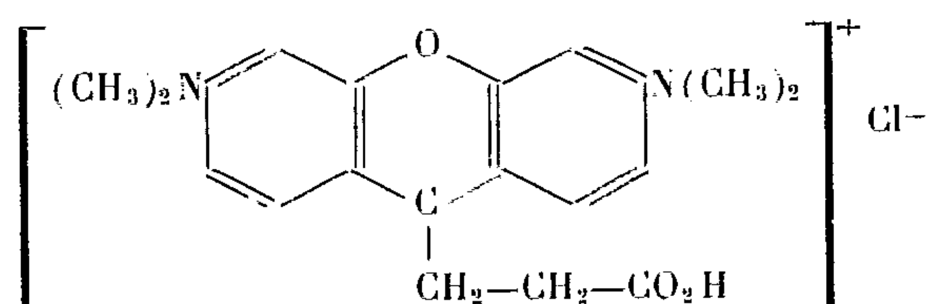
(3) H. von Eller-Pandraud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1433.

(4) G. Goldsmitt et F. J. Llewellyn, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 294.

(5) H. von Eller-Pandraud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 787.

(*Laboratoire de Chimie cristallographique*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Caractères radiocristallographiques de la rhodamine* S



Note (*) de M. **Jean Guilhem**, présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux de rhodamine S, obtenus par évaporation d'une solution aqueuse, se présentent en prismes losangiques obliques à peine plus hauts que larges. On observe fréquemment deux petites troncatures à l'extrémité de la grande diagonale du losange. Les angles entre les faces latérales du prisme (130, 110 et 120° environ) et l'obliquité de l'arête sur la face *p* n'indiquent pas la présence d'un plan de symétrie.

Les cristaux utilisés ont 0,2 à 0,3 mm de large, 0,2 à 0,5 mm de long et de haut. Ils présentent par réflexion une couleur verte d'éclat métallique et par transparence une couleur rouge sombre très intense.

Aux rayons X, des clichés de cristal oscillant avec chambre fixe ou chambre mobile (Weissenberg) ont permis de calculer les périodicités du réseau et de déterminer le groupe spatial.

La face *p* des cristaux présente une extinction orientée approximativement suivant sa grande diagonale; nous avons donc adopté, pour définir la base $\vec{b}.\vec{c}$ de la maille élémentaire, les diagonales de cette face, l'axe $\vec{a}$ étant parallèle à l'arête du prisme.

Les périodicités du réseau cristallin sont les suivantes :

$$a = 13,79 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$b = 14,90 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$c = 17,34 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å}.$$

Les diagrammes de Weissenberg correspondant à ces directions n'ont mis en évidence aucun élément de symétrie ni aucune extinction systématique. Ils ont permis de calculer les angles compris entre les vecteurs qui définissent la maille triclinique :

$$\alpha = 107^\circ \pm 1^\circ,$$
$$\beta = 119^\circ \pm 1^\circ,$$
$$\gamma = 118^\circ \pm 1^\circ.$$

Le volume de la maille élémentaire est donc

$$V = 2030 \text{ Å}^3 \pm 200 \text{ Å}^3,$$

l'imprécision provenant principalement de la mesure des angles sur les diagrammes de Weissenberg.

La détermination du nombre de molécules contenues dans la maille élémentaire requérant la connaissance préalable du nombre de molécules de solvant (eau) par molécule de rhodamine S, nous avons soumis des

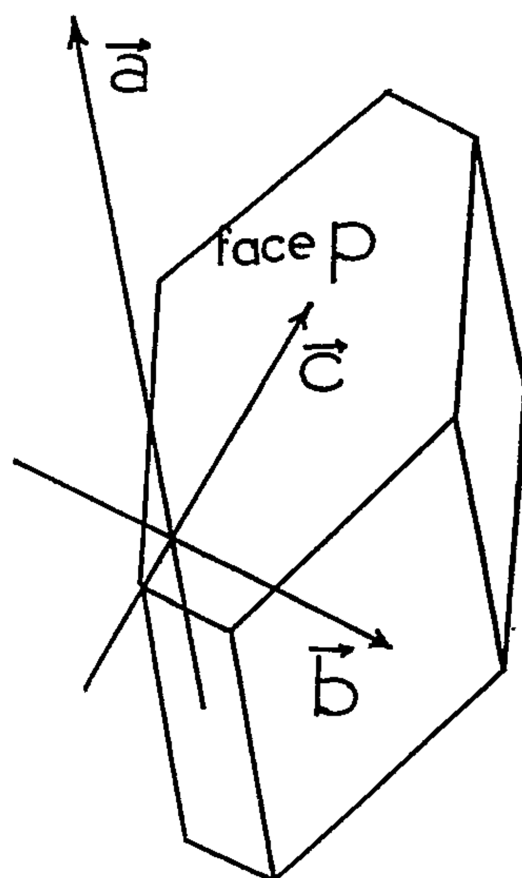


Fig. 1.

cristaux à la thermobalance. Celle-ci a indiqué la présence de 12,47 % d'eau de cristallisation, soit 3 molécules d'eau par molécule de rhodamine S.

La densité expérimentale $d_m = 1,44$, mesurée par équilibre d'un cristal dans un mélange chloroforme-benzène, conduit au nombre de 4 molécules de rhodamine S par maille.

Il semble donc que la rhodamine S cristallise en surstructure dans l'holoédrie triclinique P $\bar{1}$, avec 2 molécules par unité asymétrique.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(*Laboratoire de Chimie cristallographique,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Étude des couches de phosphatation par la diffraction des rayons X.* Note (*) de M. **Jacques Saison**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On montre que les couches de phosphatation obtenues en bains zinciques sont constituées d'un mélange d'hopéite et de phosphophyllite, ces deux composés présentant la même orientation planaire d'axe *c*.

Parmi les procédés chimiques de traitement des surfaces métalliques, la phosphatation occupe une place importante par ses nombreuses applications. Elle est réalisée en immergeant l'objet à traiter dans une solution phosphorique diluée d'orthophosphate monométallique. Il se produit simultanément une attaque du métal à traiter par l'acide libre du bain et une précipitation d'orthophosphates métalliques.

Dans le cas de bains zinciques et de surfaces en fer, l'analyse chimique a montré l'existence d'hopéite ou orthophosphate trizincique à 4 mol d'eau [1] contenant 5 à 6 % en poids d'ions ferreux ou ferriques [2]. Jusqu'à maintenant, la diffraction des rayons X a confirmé l'existence d'hopéite [3], [4] mais n'a pu prouver l'existence de sels de fer. Les rayons ioniques des ions Fe^{++} et Zn^{++} étant égaux [5], Durer et Schmid ont conclu à l'existence d'une solution solide de substitution des ions ferreux dans l'orthophosphate de zinc.

Nous avons étudié au diffractomètre X (compteur Geiger-Müller et enregistrement graphique) des surfaces métalliques phosphatées en bains zinciques. Le processus expérimental est le suivant : les échantillons de fer pur ou de zinc, de dimensions 40×20 mm, sont dégraissés dans le trichloréthylène par immersion et frottement et décapés au papier émeri (220). Ils sont ensuite immergés dans la solution de traitement maintenue à 95° C $\pm$ 1° puis rincés à l'eau courante et séchés au papier filtre. Nous avons utilisé deux types de solutions : sans accélérateurs et accélérés au nitrate. Les échantillons ainsi obtenus et des échantillons industriels d'acier doux bondérisé (accélérateur : nitrate) ont été ensuite observés en diffraction X par la méthode indiquée plus haut. Tous nos diagrammes ont été obtenus en radiation cobalt, monochromatisée par un cristal courbé (Johansson-Guinier).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Les couches de phosphatation contiennent toujours de l'hopéite, mais le dépôt formé est orienté. Les raies des familles de plans réticulaires dont les indices sont de la forme (002 *l*) [les réflexions (00 *l*), *l* impair, sont interdites] ont des intensités beaucoup plus fortes que celles qui sont prévues pour une structure désordonnée. Ceci s'explique par une orientation d'axe *c*, perpendiculaire au plan support de la couche. La vérifi-

cation a été faite, par photographie, par des diagrammes de cristal tournant et au spectrographe à cylindre tangent de J.-J. Trillat pour les couches de phosphatation, ainsi que pour des dépôts d'hopéite sur support amorphe (surface de verre). L'hopéite artificielle, tassée dans une cupule porte-objet, présente la même propriété.

L'hopéite a une maille orthorhombique dont les dimensions sont $a_0 = 10{,}64$ Å, $b_0 = 5{,}03$ Å et $c_0 = 18{,}32$ Å ([5]). Macroscopiquement, elle apparaît sous la forme de paillettes qui, lors du dépôt, sur support amorphe ou polycristallin, présentent leurs grandes faces parallèlement au support. Des observations précédentes, on peut conclure que les axes c des monocristaux d'hopéite sont perpendiculaires au plan des paillettes.

TABLEAU I.

Minéral.	Hopéite ([5]).	Phosphophyllite ([6]).	Ludlamite ([7]).
Formule.........	$(PO_4)_2Zn_3, 4\,OH_2$	$(PO_4)_2(Zn^{++}, Fe^{++})_3 4\,OH_2$	$(PO_4)_2Fe_3^{++}, 4\,OH_2$
Système..........	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique
a_0(Å)...........	10,64	10,62	10,48
b_0(Å)...........	5,03	5,10	4,63
c_0(Å)...........	18,32	17,80	$9{,}16 = \frac{1}{2} \times 18{,}32$
β...............	90°	90°28′	100°36′
Z...............	4	4	2
U(Å³)..........	980	964	$437 = \frac{1}{2} \times 874$

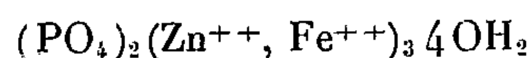
Z, nombre de molécules par maille; U, volume de la maille.

2° Si, en solution zincique, le dépôt obtenu sur zinc possède un diagramme identique à celui de l'hopéite, le diagramme du dépôt obtenu sur fer comporte des raies supplémentaires dont la position angulaire est fixe lorsqu'on modifie les conditions de traitement et dont l'intensité, variable, peut égaler l'intensité des raies d'hopéite. Chacune d'entre elles peut être associée à une raie d'hopéite et le rapport des intensités de deux raies homologues est une constante pour un diagramme donné. En particulier, chaque raie (002 l) d'hopéite est accompagnée d'une raie voisine et l'écart angulaire, faible aux petits angles, croît avec l'angle de Bragg.

Aucun des composés définis prévus par les diagrammes d'équilibre entre P_2O_5—ZnO—OH_2, P_2O_5—FeO—OH_2 et P_2O_3—Fe_2O_3—OH_2 ([3]) n'explique l'ensemble de ces raies supplémentaires. Par contre, le corps inconnu s'identifie à la phosphophyllite, phosphate naturel mixte de fer et de zinc, dont la structure cristallographique a été déterminée par Strunz ([6]) (tableau I). Des diagrammes de cristal tournant montrent que la phosphophyllite est orientée comme l'hopéite. Les couches de phosphatation en bains zinciques sont donc constituées d'hopéite et de phosphophyllite, ces deux composés présentant la même orientation planaire d'axe c. Les quantités respectives de ces deux produits sont variables; ainsi la bondérite industrielle contient autant de phosphophyllite que

d'hopéite; par contre, les couches obtenues en bains non accélérés en contiennent très peu.

Cependant, nous ignorons la composition exacte de la phosphophyllite, car sa formule chimique est mal connue. Strunz avait admis



$$(PO_4)_2(Zn^{++}, Fe^{++})_3\,4\,OH_2$$

sans autres précisions. L'examen du tableau I où nous avons reporté les caractéristiques structurales de l'hopéite, de la phosphophyllite et de la ludlamite, homologue ferreux de l'hopéite, nous fournit une indication sur les quantités respectives d'ions Fe^{++} et Zn^{++}.

On voit que, partant de l'hopéite, l'introduction d'ions ferreux provoque une contraction de la maille et que, pour la phosphophyllite, la variation du volume de maille est assez faible : 16 $Å^3$ (alors qu'elle vaut 106 $Å^3$ pour la ludlamite). En admettant que les variations de volume de la maille, dans les limites fournies par les compositions de l'hopéite et de la ludlamite, sont proportionnelles au nombre de ions Zn^{++} ou Fe^{++}, on voit que sur trois ions Zn^{++}, $n = (3 \times 16)/106$ ont été remplacés par des ions Fe^{++} lorsqu'on va de l'hopéite à la phosphophyllite. La valeur de n est peu différente de 0,5. La formule de la phosphophyllite serait donc voisine, en première approximation, de $(PO_4)_2\,(Zn_3^{++}, Fe^{++})$ 1/2, $4OH_2$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. Durer, E. Schmid et von Schweinitz, *V. D. I. Zeits.*, 86, 1942, p. 1-2.

(2) P. Tyvaert, *Thèse*, Paris, 1946.

(3) J. B. Burbank, *N. R. L. Report*, 2e part., juillet 1949.

(4) Mc. Garvey et P. G. Chamberlain, Rapport nº 1633, U. S. Depart. of Commerce, 1954.

(5) C. W. Wolfe, *Am. Miner.*, 23, 1938.

(6) H. Strunz, *Naturwissenschaften*, 30, 1942, p. 531.

(7) H. Mori, *X rays* (Japan), 5, 1949.

(8) Evans, *Introduction to crystal chemistry*, 1948, p. 171.

(Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les séléniures* MeSe *des lanthanides, du lanthane au gadolinium.* Note (*) de Mlle **Micheline Guittard** et M. **André Benacerraf**, présentée par M. Paul Pascal.

On donne les préparations des séléniures MeSe et leurs propriétés. Tous ces séléniures cristallisent dans le système cubique type NaCl. Leur stabilité à haute température permet d'envisager leur utilisation comme matériau réfractaire (creusets).

Jandelli (1) a préparé les séléniures MeSe du lanthane au néodyme, directement à partir des éléments. Le séléniure EuSe a été obtenu d'abord par Klemm (2), et plus tard par Jandelli (1). Les dérivés correspondants du samarium et du gadolinium n'ont jamais été préparés.

Nous sommes amenés à distinguer deux groupes : les sous-séléniures et les séléniures salins.

A. *Du lanthane au gadolinium à l'exception du samarium et de l'europium.* — Les composés MeSe prennent naissance par simple dissociation thermique de la forme Me_2Se_3 dans le vide, pour autant que la température atteigne 1800° C (1700° C dans le cas du séléniure de gadolinium). Ces composés se forment seulement en surface, la nacelle offrant un mélange des deux phases (MeSe et Me_3Se_4). Lorsque cette nacelle est en graphite, le produit est légèrement carburé. Le séléniure Me_2Se_3 fournit à 1900° C, dans une nacelle en carbure de titane, un produit encore hétérogène qui imprègne son support et distille en partie.

A partir du séléniure supérieur et de la quantité calculée de métal (expérience réalisée dans le cas du lanthane et du cérium) on aboutit, à 1700° C (1 h), à un mélange pauvre en séléniure MeSe. Nous avons appliqué au séléniure de lanthane une méthode de préparation de Zvereva (3) orientée vers l'application pratique et qu'il a utilisée dans le cas du sous-sulfure. De petits creusets, confectionnés à partir du séléniure normal, la tétraline servant de liant, sont frittés à 1700° C (30 mn). Le creuset reçoit alors le lanthane dans une proportion dépassant légèrement celle correspondant à la formule LaSe. Il est porté avec son contenu à 1700° C. Nous obtenons un creuset doré sur les 3/4 (LaSe) et bleu acier pour le reste (La_3Se_4). Cette expérience est intéressante, non seulement par les applications pratiques qu'elle contient en germe, mais encore parce qu'elle réalise les conditions les meilleures de réactivité en développant au maximum la surface de contact des agents réactionnels. Cette méthode trouve ses limites dans la volatilité et la facile oxydabilité du métal qu'on a difficilement rigoureusement privé d'oxygène au départ.

Le principe de la préparation des sous-séléniures MeSe repose alors sur une série de réactions où l'on fait appel essentiellement à la forte réactivité de l'aluminium. Pour les préparer, on met en présence de l'oxyde, du sélé-

niure et de l'aluminium, mélangés intimement et l'on porte le tout à 1350° C pendan 4 h dans une nacelle de graphite. De l'oxysélénIure doit se former, qui est immédiatement réduit par l'aluminium avec formation de MeSe, Al_2O_3 et MeAl, tandis que d'une manière concomittante une partie du séléniure Me_2Se_3 se transforme en Me_3Se_4 ou en un composé voisin. On élève alors la température jusqu'à 1700° C et ce, pendant 1 h. Dans ces conditions, l'alliage AlMe qui se dissocie en libérant le métal lanthanide, conduit, à partir des séléniures Me_2Se_3 et Me_3Se_4, à MeSe, tandis que l'aluminium se combine à l'alumine pour donner des sous-oxydes volatils. Les conditions expérimentales et les propriétés des substances réagissantes déterminent les quantités à employer de chacune des substances de départ. Elles imposent, en particulier, l'utilisation d'un large excès d'oxyde (le surplus d'oxyséléniure qui prend naissance engendre l'alliage AlMe, source de métal des lanthanides, dont une partie est certainement perdue par volatilisation).

B. *Cas du samarium et de l'europium.* — Il suffit de porter le séléniure Sm_2Se_3 à 1700° C pendant 1 h et dans le vide pour obtenir SmSe pur. EuSe se prépare directement à partir de l'oxyde Eu_2O_3 en présence d'hydrogène sélénié dans les conditions normales de préparation des polyséléniures pour les autres éléments des terres rares.

A l'exception des séléniures salins (SmSe et EuSe), tous les séléniures du type MeSe présentent le même éclat métallique, caractéristique des sous-composés. Les susceptibilités magnétiques sont les suivantes :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
$\chi_a . 10^{-6}$ C. G. S	+7,08	2186	4616	4780	4440	22862	22090

Les susceptibilités correspondent à celles des ions bivalents pour le samarium et l'europium et à celles des ions trivalents pour tous les autres : en conséquence, le samarium et l'europium forment des composés purement salins, satisfaisant aux règles de la valence, tandis que les autres métaux des terres rares donnent des sous-dérivés avec un électron non lié. Ces sous-dérivés sont conducteurs de l'électricité.

Les résultats analytiques sont les suivants :

		La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
Se %	Trouvé...	33,51	–	34,38	35,15	35,45	35,45	32,35
	Théorie...	36,24	36,04	35,91	35,57	35,42	35,19	33,47
Me %	Trouvé...	65,60	–	65,55	65,00	64,40	64,50	66.95
	Théorie...	63,73	63,96	64,09	64,63	64,58	64,81	66,53
Formule........		$LaSe_{0,96}$	–	$PrSe_{0,94}$	NdSe	$SmSe_{1,05}$	EuSe	$GdSe_{0,95}$

Les sous-séléniures sont en général déficitaires en sélénium par rapport à la formule MeSe, au contraire des séléniures de samarium et d'europium qui correspondent sensiblement à la formule MeSe.

Tous ces composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées

type NaCl. Les paramètres cristallins exprimés en kX sont les suivants :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
a (kX)............	6,048	5,970	5,940	5,879	6,159	6,178	5,760

Ils varient linéairement en fonction des rayons ioniques, ceci pour les ions trivalents. On peut calculer les rayons ioniques à partir des paramètres en supposant que le sélénium intervient à l'état d'ion divalent de 1,98 Å (valeur de Pauling). Les valeurs sont les suivantes, elles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous, en comparaison avec celles établies par Templeton et Dauben ([4]).

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
R (kX)............	1,045	1,005	0,990	0,959	1,100	1,115	0,900
Valeur de Templeton et Dauben........	1,061	1,034	1,013	0,995	-	-	0,938

Les densités établies par le calcul à partir des formules déduites des dosages, sont en bon accord avec les densités expérimentales. Ceci justifie l'écriture des formules sous la forme $MeSe_{1-x}$ et non sous la forme $Me_{1+x}Se$. Un excès de métal augmenterait fortement la densité, par exemple pour le séléniure de lanthane la densité s'élèverait de 6,31 à 7,08 pour un composé de formule inversée ($La_{1,13}Se$ au lieu de $LaSe_{0,92}$).

Densités expérimentales...	6,34	6,55	6,80	6,93	6,42	6,42	7,53
d (g/cm³) pour MeSe....	6,50	6,80	6,95	7,25	6,48	6,47	8,10
d (cm³) pour la formule déduite du dosage......	6,31	-	6,79	7,25	6,48	6,47	8,01

Les propriétés chimiques sont voisines de celles des polyséléniures et des séléniures Me_2Se_3 et Me_3Se_4 déjà publiées ([5]), ([6]). Elles s'en distinguent par la formation d'oxyséléniure comme premier terme de la thermolyse ménagée à l'air libre. D'autre part, l'aluminium est sans action sur ces séléniures MeSe.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) JANDELLI, *Gazz. chem. Ital.*, 85, 1955, p. 881.

(2) KLEMM et KOCZY, *Z. anorg. allgem. chem.*, 84, 1937, p. 233.

(3) ZVEREVA, *Doklady Akad Nauk S. S. S. R.*, 113, 1957, p. 333-334.

(4) TEMPLETON et DAUBEN,

(5) A. BENACERRAF, L. DOMANGE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.

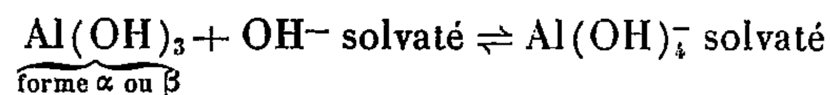
(6) A. BENACERRAF et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2012.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure et évolution des solutions d'aluminate de sodium.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud** et **Pierre Lanaspèze**, présentée par M. Paul Pascal.

La « décomposition » des solutions d'aluminate de sodium métastables n'est jamais spontanée; elle nécessite l'apport de germes micro-cristallins. Par contre, en milieu congelé, de nombreux germes se développent spontanément et rapidement.

L'équilibre thermodynamique du système Al_2O_3, Na_2O, H_2O a été étudié par Fricke (1). Le procédé Bayer (2) met en œuvre successivement la métastabilité des solutions d'aluminates de sodium, puis sa rupture, provoquée par un important ensemencement en masse d'alumine trihydratée. La précipitation régénère le réactif d'hydroxyde de sodium et fournit une alumine trihydratée microcristallisée et chimiquement très pure. De nombreux travaux (3), (4), (5) ont montré que certains corps ralentissaient, ou même inhibaient cette précipitation, et que seul l'hydrargillite [ou les formes d'alumine pouvant conduire, dans les conditions réalisées, à l'hydrargillite (5)] pouvaient provoquer cette décomposition. On signale également, pour des solutions très éloignées des conditions d'équilibre, la possibilité d'une « évolution spontanée ».

Des déterminations de coefficients de diffusion de translation (6), (7), (8) de viscosité cinématique, de coefficients de Rayleigh par diffusion moléculaire de la lumière, aussi bien que l'observation des spectres Raman (9), nous conduisent à admettre que, dans tout le domaine de la solution, les ions aluminate sont très peu condensés. Malgré les résultats numériques très précis avancés imprudemment par certains auteurs (8), seul l'ordre de grandeur de la masse moléculaire est accessible à ce type de mesures. Dans ces conditions, la meilleure des hypothèses structurales nous paraît être celle de Heyrovysky (10) :



$$\underbrace{Al(OH)_3}_{\text{forme } \alpha \text{ ou } \beta} + OH^- \text{ solvaté} \rightleftharpoons Al(OH)_4^- \text{ solvaté}$$

Les mesures de Calvet (11) permettent d'attribuer une énergie de 9 kcal à cette transformation.

Heyrovysky a étayé ce mécanisme de mesures potentiométriques et de considérations structurales simples. La présence d'un ion à symétrie tétraédrique est révélée par le spectre Raman des solutions. Nous avons établi que cet ion élémentaire ne formait pas d'édifice plus complexe, soit par polycondensation, soit par solvatation.

La diffusion moléculaire de la lumière (12) et une technique de centrifugation poussée, nous ont fourni les meilleures estimations des dimensions particulaires à tout stade de l'évolution. Ces deux techniques continues nous ont permis, en outre, d'accéder au mécanisme de la précipitation.

La méridienne de diffusion d'une solution d'aluminate, de rapport moléculaire $[NaOH]/[Al(OH)_3]$, égal à 1,30 et contenant 1 mole d'$Al(OH)_3$ par litre, est symétrique par rapport à la normale au faisceau incident. Le facteur de Rayleigh est très faible, de l'ordre de ceux observés pour les électrolytes ($1,2.10^{-6}$ cm^{-1}). Le facteur de dépolarisation est également très faible.

Préalablement à toute précipitation macroscopique, on assiste à la formation de particules diffusantes sphériques, de diamètre compris entre 200 et 600 Å, à raison d'une centaine par centimètre cube. Il ne s'agit pas d'une phase solide formée spontanément à 25° C, mais du développement de germes très fins, ayant échappé aux opérations de purification : une deuxième centrifugation poussée pratiquée en fin de croissance des particules, les abat, et permet alors d'obtenir une solution d'aluminate parfaitement stable à 25° C. Il n'existe donc pas, à proprement parler, d'évolution spontanée à 25° C, et le phénomène de la précipitation des aluminates est entièrement sous la dépendance d'une minorité de germes. L'hypothèse de la croissance progressive des ions aluminates semble exclue.

Nous avons démontré, sur les solutions stabilisées par mûrissement et centrifugation, que ni l'ensemencement par des poussières chimiquement inactives d'un diamètre compris entre 50 et 300 Å (alumine θ), ni une irradiation γ (10 000 r) n'induisent la formation de germes.

Nous avons, par contre, observé une très importante précipitation d'alumine micro-cristalline à gros grains par une évolution entièrement réalisée en phase solide à — 78° C. Ce phénomène se produirait en deux étapes :

1° La formation de domaines microcristallins élémentaires (germes) à partir des ions $Al(OH)_4^-$, par un processus de polycondensation. La gaine de solvatation protectrice de l'ion dissous paraît inefficace pour maintenir la sursaturation à l'état congelé alors que nous avons montré la faible probabilité d'une telle association en phase liquide.

2° Le développement de ces germes dans un large domaine de température soit en phase solide, soit en phase liquide, les conditions de formation spontanée de germes n'ont, jusqu'ici, pas été nettement précisées par la littérature. Aucune référence ne fait état d'une germination en phase solide.

Notre étude nous permet donc de circonscrire le problème de la précipitation de l'alumine à partir d'une solution d'aluminate de sodium. Une solution épurée ne contient que des ions aluminates élémentaires. Parmi les deux possibilités d'évolution : polycondensation progressive, ou mûrissement d'un germe microcristallin, seule la deuxième se manifeste en phase liquide. Par contre, en phase congelée, les deux sont concurrentes, impliquant, en outre, obligatoirement, la transformation d'une macromolécule (domaine non cristallisé) en germe microcristallin ([13]), ([14]).

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) FRICKE et JUCAITIS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, p. 129-149.
(2) BAYER, *Chem. Z.* 12, 1888, p. 1209.
(3) GERMANN et ISTIPETISH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 190, p. 258-287.
(4) BRIGGE et GINSBERG, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, . 285-297.
(5) KUNETSOV, SEREBRENNIKOVA et KAKOVSKAYA, *Zhur. Priklod. Khim.*, 30, 1957, p. 195-200.
(6) BRINTZINGER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1937, 415-422.
(7) CALVET, THIBON et BOIVINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1308-1312.
(8) JAHR et PLAETSCHKE, *Die Naturwissenschaften*, 1951, p. 302.
(9) LIPPINCOTT, PSELLOS et TOBIN, *J. Chem. Phys.*, 1952, p. 536.
(10) HEYROVYSKY, *J. Chem. Soc.*, 1920, 1013-1025.
(11) CALVET, BOIVINET, THIBON et MAILLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 402-416.
(12) STACEY, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworth scientifics publications, 1956.
(13) DEKEYSER et AMELINCKX, *Les dislocations et la croissance des cristaux*, Masson, 1955.
(14) J. R. PARTINGTON, *An advanced Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, 1952, p. 517-544.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Centre de troisième cycle de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption infrarouge des nitriles éthyléniques.* Note (*) de M. **René Heilmann** et Mme **Jane-Marie Bonnier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Détermination des spectres infrarouges d'une série de nitriles éthyléniques substitués. Il a été possible d'en dégager une règle d'absorption, suivant la structure, des vibrations de valence (C≡N) et (C=C).

Ayant préparé une série de nitriles éthyléniques substitués [1] nous avons déterminé leurs spectres infrarouges.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 21, à quadruple passage dans le prisme. L'optique et les cuves utilisées sont en chlorure de sodium. La largeur de fente spectrale, calculée, est de 10 cm^{-1}, et correspond à une largeur de fente mécanique de 0,420 mm à la fréquence ν (C≡N).

Il nous a paru intéressant d'étudier : d'une part, l'influence de la conjugaison sur la position des vibration ν (C≡N) et ν (C=C) et, d'autre part, leurs déplacements relatifs à chacun des types de structure.

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

Substitutions par des radicaux alcoylés.	ν (C≡N) (cm^{-1}).	ν (C=C) (cm^{-1}).
Nitriles :		
non substitué	2 231	1 621
monosubstitué en α	2 230 ± 4	1 623 ± 2
» β	2 221 ± 1	1 630 ± 2
disubstitués en α-β	2 229 ± 3	1 645 ± 5
	2 222 ± 1	1 640 ± 5
» β-β	2 235 ± 2	1 638 ± 2
	2 229 ± 2	1 635 ± 2
trisubstitués en α-β-β	2 223 ± 2	1 628 ± 2

Vibration ν (C≡N). — L'influence de la conjugaison sur la fréquence ν (C≡N) est importante. Nos résultats en accord avec les résultats de Kitson et Griffith [2] sont :

Nitriles α-β-éthyléniques ν (C≡N) 2 225 cm^{-1} ± 10 cm^{-1};

Nitriles β-γ-éthyléniques ν (C≡N) 2 255 cm^{-1} ± 10 cm^{-1}.

Pour la série de nitriles étudiés, le déplacement $\Delta\nu\,(C{\equiv}N)_{\beta\text{-}\gamma}$ d'un isomère non conjugué, par rapport à l'isomère conjugué correspondant, est de 40 cm^{-1}, déplacement qui est comparable à ceux qu'on a observés sur les cétones β-γ-éthyléniques par rapport aux cétones conjuguées.

Vibration ν (C=C). — La conjugaison avec la triple liaison C≡N abaisse la fréquence de la vibration ν (C=C), mais l'effet est différent selon le type de structure de la double liaison. Les écarts que nous avons observés

par rapport aux hydrocarbures éthyléniques [3], sont de l'ordre de 20 à 40 cm^{-1}.

Règle d'absorption. — Nos résultats montrent que les vibrations de valence $\nu(C\equiv N)$ et $\nu(C=C)$ sont comparables pour un même type de substitution et peuvent se résumer sous la forme suivante. (Pour les nitriles disubstitués, les deux séries de valeurs correspondent aux deux formes stériques, séparées par distillation analytique.)

La substitution d'un radical alcoyle sur la double liaison, abaisse la fréquence $\nu(C\equiv N)$, d'une façon générale, sauf lorsqu'il y a une disubstitution en β-β. Cet abaissement toutefois est faible et ne dépasse pas 10 cm^{-1}.

Pour la vibration $\nu(C=C)$, l'introduction de substituants donne lieu à des déplacements plus importants et dans le sens opposé aux déplacements $\Delta\nu(C\equiv N)$. De ce fait, la position de la vibration $\nu(C=C)$ complète la position de la vibration $\nu(C\equiv N)$ et permet de résoudre la structure d'un nitrile quand il y a ambiguïté.

La substitution joue, en absorption infrarouge, un rôle différent selon sa position mais la règle de déplacement en est moins rigoureuse qu'en absorption ultraviolette.

En conclusion, la région spectrale, que peut occuper la bande $\nu(C\equiv N)$ ne s'étend pas sur plus de 17 cm^{-1} dans un domaine où n'existe aucune autre bande fonctionnelle. De ce fait, le caractère spécifique de la bande $\nu(C\equiv N)$ est sans équivoque. Toutefois, à l'intérieur de cette marge de variation on peut, à l'aide des règles résumées précédemment, déceler les types de structure qui sont assignées également sans équivoque grâce aux variations parallèles de la bande $\nu(C=C)$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) R. HEILMANN et J.-M. BONNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2495.
(2) KITSON et GRIFFITH, *Analyt. Chem.*, 24, 1952, p. 334.
(3) SIMPSON et SHEPPARD, *Quarterly Reviews*, 6, 1952, p. 1.

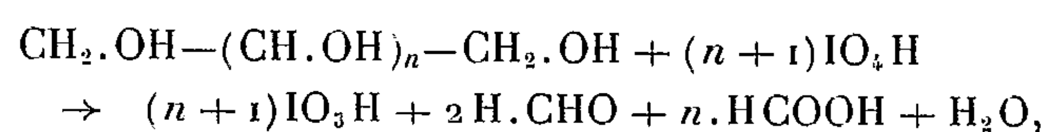
(*Faculté des Sciences, Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dosage des glycérols pentasubstitués par oxydation periodique.* Note (*) de Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxydation des glycérols pentasubstitués au moyen de l'acide periodique peut être réalisé de façon quantitative et conduire à un dosage facile de ces polyalcools tertiaires, difficiles à caractériser autrement.

Ayant mis au point diverses méthodes de préparation des glycérols pentasubstitués ([1]), ([2]), et devant la difficulté d'obtention de dérivés caractéristiques de ces composés, nous avons pensé étudier l'oxydation de ces polyalcools tertiaires par l'acide periodique comme moyen de confirmer leur structure, ou éventuellement de contrôler leur pureté.

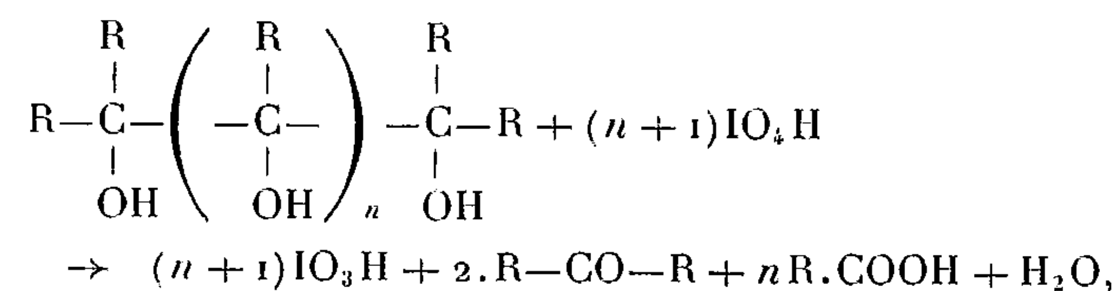
Depuis les travaux de Malaprade ([3]), repris et développés par Fleury et Courtois, l'acide periodique est souvent utilisé pour le dosage de polyalcools, dont les groupements alcools sont voisins, selon la réaction



$$CH_2.OH-(CH.OH)_n-CH_2.OH + (n+1)IO_4H \rightarrow (n+1)IO_3H + 2H.CHO + n.HCOOH + H_2O,$$

l'oxydation entraîne la rupture de la chaîne, entre chaque fonction alcool, les groupements alcools primaires terminaux étant oxydés en aldéhyde formique et les groupements alcools secondaires de la chaîne en acide formique.

Cette réaction ne paraît pas avoir été étudiée jusqu'ici dans le cas des alcools tertiaires. Par analogie, on peut cependant envisager la réaction suivante :



$$R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-\left(-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-\right)_n-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-R + (n+1)IO_4H \rightarrow (n+1)IO_3H + 2.R-CO-R + nR.COOH + H_2O,$$

l'oxydation conduisant ici à des mélanges de cétones et d'acides. C'est, en effet, ce que nous avons constaté dans le cas des glycérols pentasubstitués, où $n = 1$. Une molécule de glycérol entraîne effectivement la disparition de deux molécules d'acide periodique, c'est-à-dire la consommation de deux atomes d'oxygène.

Mode opératoire. — Les glycérols pentasubstitués, en solution aqueuse ou hydroalcoolique, sont oxydés par le mélange suivant :

Glycérol (solution M/80)	45 ml
Eau distillée	12 »
Acide sulfurique (solution à 20 % en volume)	3 »
Acide periodique (solution M/40	60 »

On constitue, d'autre part, un mélange témoin, où la solution de glycérol est remplacée par un volume égal d'eau distillée et qui sera dosé de la même façon, pour éviter toute cause d'erreur.

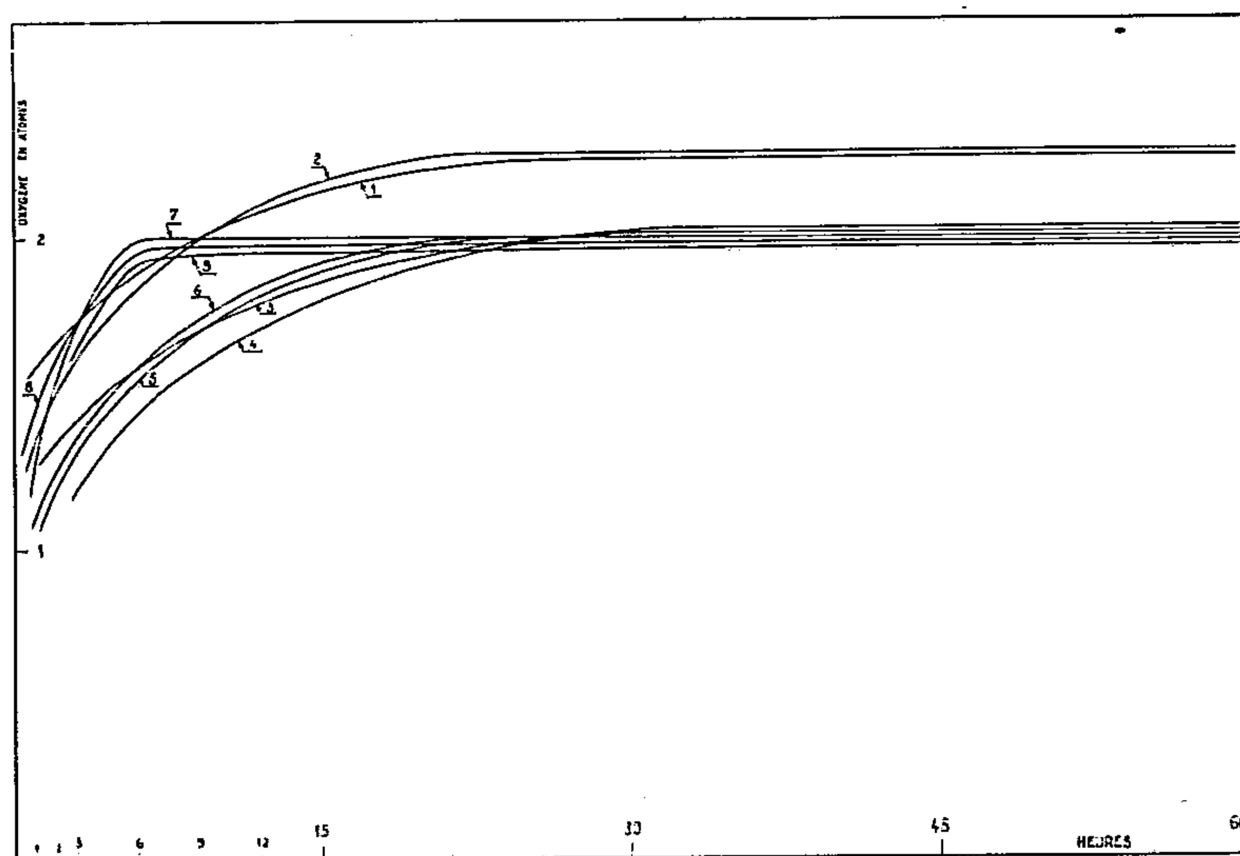
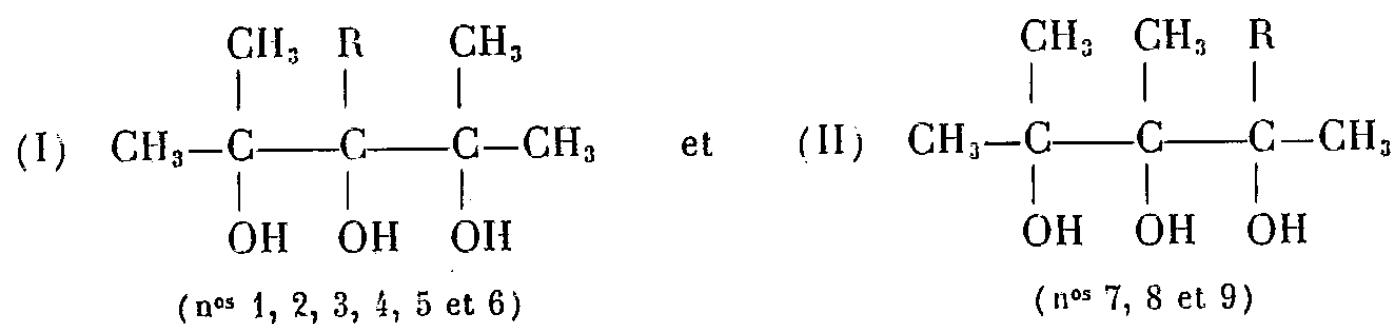


Fig. 1.

Les deux solutions sont abandonnées à la température ordinaire. On y dose de temps à autre l'acide periodique restant en excès par iodométrie. On en déduit facilement le nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule de glycérol, la réaction complète correspondant à deux atomes.

Résultats. — Les tableaux et les courbes ci-dessous résument les résultats obtenus pour divers glycérols appartenant aux deux types



1° *Glycérols du type* (I).

(1) $R = C_3H_7(n)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,5	1,60
1	1,61
3	1,72
28	2,14
45	2,25
65	-

(2) $R = C_4H_9(n)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
1	1,32
4	1,70
6	1,83
28,5	2,28
82	-

(3) $R = C_5H_{11}(\text{iso})$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,25	1,08
2,25	1,35
22,25	1,99
48	2,03
72	-
82	-

(4) $R = C_6H_5$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
3	1,17
4,5	1,41
28,5	1,92
58,5	2,05
88,5	-

(5) $R = C_6H_4-CH_3(p)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
1	1,01
3	1,38
5	1,46
25	2,00
80	-

(6) $R = CH_3$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
1	1,18
5	1,36
24	2,00
30	-

2° *Glycérols du type* (II).

(7) $R = C_2H_5$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,75	1,20
3	1,54
5	2,00
6	-
26	-

(8) $R = C_3H_7(n)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,75	1,30
3	1,70
5	1,97
6	-
26	-

(9) $R = C_4H_9(n)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,75	1,55
3	1,60
5	1,90
24	1,95
30	-

Conclusions. — L'examen des tableaux et des courbes ci-dessus permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Dans les conditions où nous avons opéré, la consommation du premier atome d'oxygène est toujours extrêmement rapide, et il serait peut-être possible, dans d'autres conditions, de limiter la réaction à ce stade.

2° L'oxydation se poursuit ensuite à une vitesse facilement mesurable et l'on tend toujours vers un palier très net, qui ne peut être dépassé, même après plusieurs jours.

3° Ce palier, correspondant à la fin de l'oxydation, est atteint 5 fois plus vite avec les glycérols dissymétriques (type II), qu'avec les glycérols symétriques (type I) : 5 à 6 h, contre 25 à 35 h, respectivement.

4° Dans la plupart des cas, le palier correspond à la consommation des deux atomes d'oxygène prévus, à la précision des procédés de dosage utilisés : 0 à 2 %.

5° On note parfois un excès d'oxygène consommé, atteignant environ 10 %, comme il est fréquemment constaté avec certains polyalcools, ou produits voisins, auxquels la méthode avait été appliquée jusqu'ici, ceci étant généralement considéré comme dû à une légère peroxydation. Dans notre cas, il peut toutefois s'agir simplement d'échantillons de pureté insuffisante, en raison des difficultés que présente l'obtention de ces glycérols cristallisés à l'état pur.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3086.

(2) E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1675.

(3) Malaprade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 39, 1926, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IX*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

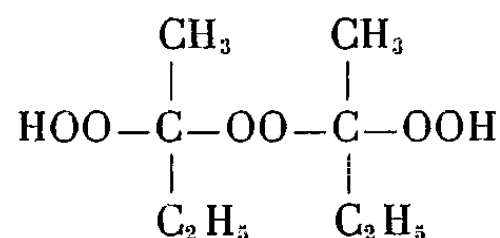
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxylation des oléfines par l'eau oxygénée et les hydroperoxydes.* Note (*) de M. **Jean Blum**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit une méthode d'hydroxylation des oléfines par les hydroperoxydes dans l'acide formique : elle permet souvent d'opérer en milieu homogène et présente l'avantage de pouvoir faire appel à des peroxydes plus réactifs que l'eau oxygénée.

On sait que l'eau oxygénée à 30 % et l'acide acétique donnent lentement naissance à de l'acide peracétique susceptible d'oxyder une double liaison ([1]). Swern ([2]) a fait remarquer que l'emploi de l'acide formique était préférable à celui de l'acide acétique, car l'acide performique se forme très rapidement.

Dans cette Note, on compare d'abord l'action de l'eau oxygénée en milieu acétique et formique en prenant comme substrat le propylène qui, par sa structure, est difficile à oxyder. En milieu acétique, l'absorption du propylène est très lente. L'addition d'Amberlite IR 100 (résine acide) ou d'acide perchlorique n'augmente que légèrement la vitesse d'absorption; c'est le tungstate de sodium qui s'est révélé être le meilleur catalyseur. Cependant, le mélange eau oxygénée-acide formique absorbe beaucoup plus rapidement le propylène. L'addition de tungstate de sodium n'accélère la réaction de façon sensible que lorsque la concentration de l'eau oxygénée est devenue très faible (3 % environ).

On a généralisé ces résultats en remplaçant l'eau oxygénée par l'hydroperoxyde de *t*-butyle $(CH_3)_3COOH$ ou le lupersol DDM qui contient 60 % de peroxyde de méthyl-éthylcétone.



En milieu acétique, aucune réaction n'est perceptible. En milieu formique, au contraire, une réaction très rapide a lieu. L'addition de petites quantités de tungstate de sodium accélère l'absorption en fin de réaction. Dans le cas du lupersol, l'absorption du propylène par rapport à l'oxygène actif est pratiquement quantitative au bout de 20 h, alors qu'elle n'est que de 40 % avec l'eau oxygénée. Sans addition de tungstate, seuls les deux groupes peroxydiques monosubstitués réagissent; en présence de catalyseur, les trois groupes réagissent.

L'hydroperoxyde de cumène a été essayé, mais il n'a pas permis d'oxyder le substrat, car il se décompose en phénol et acétone lorsqu'il est dissous dans l'acide formique.

Les hydroperoxydes en milieu formique sont donc des agents d'oxy-

dation parfois très puissants qui peuvent remplacer avantageusement l'eau oxygénée lorsqu'il s'agit d'oxyder un substrat organique. La méthode a été étendue à des substrats autres que le propylène, notamment au pinène et au limonène.

Les essais ont été effectués dans un ballon laboratoire de 250 ml qui contenait la solution de peroxyde. Ils ont été conduits à la température ordinaire. L'agitation était obtenue par le barbotage du gaz qui circulait grâce à une petite pompe. Le propylène était stocké dans une ampoule graduée de 2 l; le volant liquide était une saumure saturée. A la sortie, le gaz passait à travers une petite soupape qui l'empêchait de refluer vers l'ampoule et il était séché sur une colonne à chlorure de calcium. L'oxygène susceptible de se dégager était absorbé dans deux flacons laveurs remplis de pyrogallol en solution alcaline. Ce montage permettait de suivre l'absorption du propylène en fonction du temps.

L'isolement du produit de la réaction conduit au monoesterformique (ou acétique) du propylène glycol. On obtient le glycol par hydrolyse de ce composé par l'acide chlorhydrique dilué. Dans la majorité des essais, nous avons simplement dosé les produits de la réaction par la méthode de Malaprade [3]. Pour éviter que les peroxydes ne réagissent sur l'acide periodique, ils ont été au préalable éliminés de l'échantillon à doser par passage à travers une colonne de zinc amalgamé [4].

(*) Séance du 27 avril 1959.

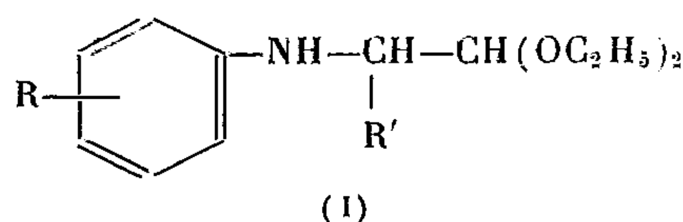
(1) SWORD, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1632.
(2) SWERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1786.
(3) MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 43, 1928, p. 683; 5e série, 1, 1934, p. 833.
(4) BLUM, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 432.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences, Institut de Chimie, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des N-arylamino-acétals diéthyliques α-substitués.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **Maurice Chastrette**, présentée par M. Marcel Delépine.

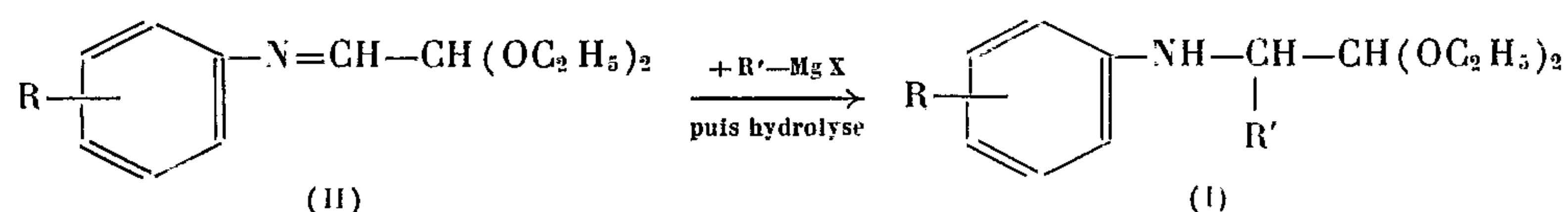
On a préparé des aminoacétals de formule $R—C_6H_4—NH—CH(R')—CH(OC_2H_5)_2$ par action des organomagnésiens sur les N-aryliminoacétals obtenus par condensation du monoacétal du glyoxal avec l'aniline et les toluidines.

Dans le but d'étudier leur comportement vis-à-vis des réactifs de cyclisation, nous avons recherché une méthode générale de synthèse des N-arylaminoacétals diéthyliques α-substitués de formule (I) :



Le N-phénylaminoacétal lui-même (R=R'=H) a été préparé par plusieurs auteurs par action du chloracétal ou du bromacétal sur l'aniline dans diverses conditions ([1]). On trouve également, dans la littérature chimique, la préparation par des procédés analogues du para et de l'ortho-méthylphényl-aminoacétal ([2]). Par contre, aucun des dérivés α-substitués du type (I) n'a été, à notre connaissance, signalé.

Pour aboutir à ces composés, nous avons songé à utiliser une méthode analogue à celle qui permet de préparer aisément les N-benzylaminoacétals α-substitués par action des organomagnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals ([3]). On pouvait penser, en effet, que les N-phényliminoacétals (II) se comporteraient comme les N-benzylidène aminoacétals en donnant lieu à la réaction d'addition suivante :



C'est effectivement ce qui se produit et nous avons pu préparer ainsi, avec d'excellents rendements, un certain nombre d'arylaminoacétals α-substitués à partir des iminoacétals dérivant de l'aniline et des trois toluidines.

A. Préparation des N-aryliminoacétals (II). — Après avoir essayé sans succès d'obtenir ces composés à partir des N-arylaminoacétals correspondants nous avons utilisé, pour les préparer, l'action du monoacétal du glyoxal sur l'aniline et ses homologues ([4]),



$$R—C_6H_4—NH_2 + OCH—CH(OC_2H_5) \rightarrow H_2O + R—C_6H_4—N=CH—CH(OC_2H_5)_2.$$

Le monoacétal du glyoxal a été préparé par oxydation de l'aldéhyde glycérique sous l'action du tétracétate de plomb ([5]).

La condensation avec l'aniline et ses homologues s'effectue au sein du toluène entre des quantités équimoléculaires des deux produits. La réaction débute à la température ordinaire et est assez fortement exothermique; on la rend complète en chauffant à reflux pendant 1 h puis on chasse le solvant par distillation et fractionne sous pression réduite. Les produits obtenus sont des liquides incolores et stables.

Iminoacétals obtenus [formule (II)].

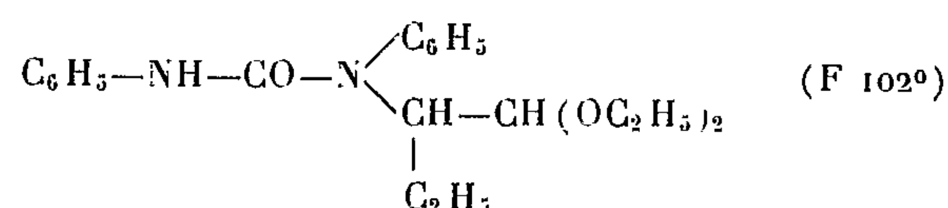
R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Rdt (%).
H...............	$C_{12}H_{17}O_2N$	$É_{15}$ 139-140°; d_4^{20} 1,035; n_D^{20} 1,521	82
CH_3 (ortho)......	$C_{13}H_{19}O_2N$	$É_{14}$ 151-152°; d_4^{20} 0,987; n_D^{19} 1,510	73
CH_3 (méta).......	$C_{13}H_{19}O_2N$	$É_{15}$ 147-148°; d_4^{20} 0,998; n_D^{21} 1,505	74
CH_3 (para).......	$C_{13}H_{19}O_2N$	$É_{16}$ 155-156°; d_4^{21} 1,006; n_D^{24} 1,513	73

B. Préparation des N-arylaminoacétals α-substitués (I). — Les iminoacétals précédents réagissent vivement dès la température ordinaire sur les organomagnésiens. Avec CH_3MgI, C_2H_5MgBr et C_6H_5MgBr, nous avons obtenu les N-phényl et N-(méthylphényl) aminoacétals substitués correspondants avec des rendements de l'ordre de 60 à 70 % par rapport à l'aminoacétal mis en œuvre.

Préparation du N-*phényl α-éthylaminoacétal diéthylique* (I, R = H, R' = C_2H_5). — A la solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium obtenue à partir de 16,4 g (0,15 mole) de bromure d'éthyle et 3,6 g de magnésium, on ajoute goutte à goutte, en agitant et refroidissant une solution de 21 g (0,1 mole) de N-phénylaminoacétal diéthylique dans 30 cm³ d'éther anhydre. Après addition complète, on chauffe à reflux pendant 1 h puis on abandonne jusqu'au lendemain à la température du laboratoire. On hydrolyse sur glace en présence de NH_4Cl et après extraction à la façon habituelle et fractionnement on isole 20,3 g de N-phényl α-éthylamino-acétal diéthylique, liquide incolore $É_{13}$ 148-149°.

Analyse : $C_{14}H_{23}O_2N$, calculé %, C 70,87; H 9,77; N 5,90; trouvé %, C 70,63; H 9,42; N 6,17.

Combinaison avec l'isocyanate de phényle. — On obtient une phénylurée de formule



Analyse : $C_{21}H_{28}O_3N$, calculé %, C 70,77; H 7,92; N 7,86; trouvé %, C 70,44; H 8,00; N 8,13.

Le tableau suivant donne les caractéristiques physiques des différents aminoacétals préparés par mise en œuvre de la méthode indiquée.

$$R-C_6H_4-NH-CH\begin{matrix}\diagup CH(OC_2H_5)_2 \\ \diagdown R'\end{matrix}$$

R.	R'.	Formule brute.	Rdt (%).	Constantes physiques.	Phénylurée (action de $C_6H_5.N=CO$) F (°C).
H	CH_3	$C_{13}H_{21}O_2N$	66	$É_{13}$ 143-144°; d_4^{23} 0,988; n_D^{22} 1,507	72-73
H	C_2H_5	$C_{14}H_{23}O_2N$	86	$É_{13}$ 148-149°; d_4^{18} 0,987; n_D^{20} 1,506	102
H	C_6H_5	$C_{18}H_{23}O_2N$	70	$É_1$ 127-128°; d_4^{20} 1,045; n_D^{25} 1,549	112-113
CH_3 (ortho)....	CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	72	$É_{13}$ 149-150°; n_D^{22} 1,503	
CH_3 (ortho)....	C_2H_5	$C_{15}H_{25}O_2N$	62	$É_{10}$ 149-150°; d_4^{18} 0,960; n_D^{20} 1,506	-
CH_3 (ortho)....	C_6H_5	$C_{19}H_{25}O_2N$	62	F 53-54°	
CH_3 (méta).....	CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	72	$É_{15}$ 151-152°; d_4^{17} 0,975; n_D^{16} 1,506	62
CH_3 (méta).....	C_2H_5	$C_{15}H_{25}O_2N$	71	$É_{14}$ 153-155°; d_4^{18} 0,946; n_D^{18} 1,503	-
CH_3 (méta).....	C_6H_5	$C_{19}H_{25}O_2N$	69	$É_1$ 140-141°; d_4^{21} 1,036; n_D^{20} 1,547	-
CH_3 (para).....	CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	73	$É_{14}$ 155-156°; d_4^{22} 0,980; n_D^{22} 1,505	82
CH_3 (para).....	C_2H_5	$C_{15}H_{25}O_2N$	64	$É_{15}$ 162-163°; d_4^{20} 0,976; n_D^{24} 1,500	83
CH_3 (para).....	C_6H_5	$C_{19}H_{25}O_2N$	69	F 68°	

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. WOHL et M. LANGE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 4727; E. JANETZKY, P. VERKADE et FRL. MEERBURG, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 66, 1947, p. 317; R. JONES, ED. KORNFELD, K. MC LAUGHIN et R. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4000.

(2) E. JANETZKY, *loc. cit.*; C. RÄTH, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 550.

(3) R. QUELET, J. HOCH et Mlle N. VINOT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1583.

(4) Cette réaction a déjà été utilisée pour obtenir les N-benzyliminoacétals par SCHLITTLER et MÜLLER, *Helv. chim. Acta*, 31, 1948, p. 916.

(5) H. O. L. FISCHER et E. BAER, *Helv. chim. Acta*, 18, 1935, p. 514.

(*Laboratoire de Chimie organique* II, *Faculté des Sciences, Paris.*)

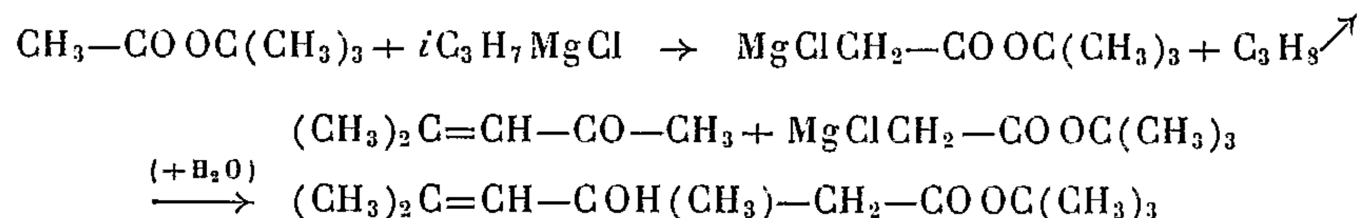
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des δ-hexène-2 olides. Synthèse de la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2.* Note (*) de

Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dérivé chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle se fixe sur le C=O de l'oxyde de mésityle, en donnant le diméthyl-3.5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle qui, en présence de HCl concentré, se cyclise en dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2. Celle-ci, synthétisée pour la première fois, présente, comme l'acide parasorbique, une activité inhibitrice de croissance de tissus végétaux.

Dans une précédente Communication ([1]), nous avons signalé que les dérivés halogénomagnésiens des esters d'alcool tertiaire : $XMgCH_2-COOC\lessgtr$, obtenus par action d'un halogénure d'alcoylmagnésium α-ramifié sur l'ester correspondant, se fixent sur le groupe carbonyle des aldéhydes α-β-éthyléniques permettant de préparer aisément des esters β-hydroxylés γ-δ-éthyléniques. Ces derniers, soumis à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique concentré dans le dioxanne, subissent une hydrolyse et une déshydratation simultanées qui les transforment, avec d'excellents rendements, en acides diéthyléniques conjugués. A titre d'exemple nous avons décrit une préparation avantageuse de l'acide sorbique.

En essayant d'effectuer, par le même procédé, la condensation du dérivé chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle sur une *cétone* α-β-éthylénique, l'*oxyde de mésityle*, nous avons effectivement obtenu 65 % de *diméthyl-3.5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle*, ($C_{12}H_{22}O_3$) :



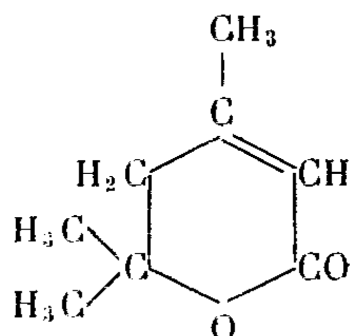
$$CH_3-COOC(CH_3)_3 + iC_3H_7MgCl \rightarrow MgClCH_2-COOC(CH_3)_3 + C_3H_8\nearrow$$

$$(CH_3)_2C{=}CH-CO-CH_3 + MgClCH_2-COOC(CH_3)_3 \xrightarrow{(+H_2O)} (CH_3)_2C{=}CH-COH(CH_3)-CH_2-COOC(CH_3)_3$$

$É_{1,5}$ 72-73°; n_D^{25} 1,4400; d_4^{25} 0,929; R. M. 60,71 (calculé 60,33). C %, calculé 67,25; trouvé 67,29; H %, calculé 10,35; trouvé 10,28.

Mais l'hydrolyse déshydratante ne nous a pas fourni l'acide diméthyl-3.5 hexadiène-2.4 oïque attendu. Nous avons isolé un composé huileux incolore : $É_1$ 84-85°; n_D^{25} 1,4720; d_4^{25} 1,014, dont les caractéristiques spectroscopiques dans l'ultraviolet : $\lambda_{max}^{alcool} = 220$ mμ; $\varepsilon = 8\,700$, ne sont pas celles d'un acide diéthylénique conjugué mais plutôt celles d'un acide ou d'un ester α-β-éthylénique. Cependant, l'analyse élémentaire, qui correspond à un corps de formule brute $C_8H_{12}O_2$, montre que le groupe $-OC(CH_3)_3$ a disparu et les vibrations caractéristiques d'une fonction acide libre n'apparaissent pas sur le spectre infrarouge. L'existence, dans ce dernier, d'une bande à 1710 cm^{-1}, suggère une structure de δ-lactone α-β-éthylénique ([2]) compatible également avec le spectre d'absorption ultraviolet.

Nous avons, en effet, pu caractériser le corps isolé comme la *dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2*, ($C_8H_{12}O_2$) :



R. M. 38,65 (calculé 38,13). C %, calculé 68,54; trouvé 68,50; H %, calculé 8,62; trouvé 8,57.

Elle se forme avec un rendement de 65 % par rapport à l'hydroxyester et résulte vraisemblablement d'une cyclisation de l'hydroxyacide correspondant accompagnée d'une déshydratation de l'hydroxy-3 tétrahydropyrone-2 intermédiaire ([3]).

A notre connaissance, la synthèse de la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2 n'avait pas encore été effectuée et la littérature fait seulement mention de deux corps voisins. Young ([4]) a préparé l'olide β-γ-éthylénique correspondante, par condensation de l'oxyde de mésityle avec le cétène, en présence de fluorure de bore, mais n'a pas opéré la transformation en composé α-β-éthylénique. Plus récemment, Lacey ([5]) a obtenu la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 *acétyl*-3 pyrone-2, en faisant réagir le diacétone alcool avec le dicétène, puis en cyclisant le cétoester


$$CH_3-CO-CH_2-COOC(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3,$$

sous l'influence de la potasse alcoolique.

La synthèse d'une dihydro-5.6 pyrone-2, telle que nous avons pu la réaliser par cyclisation directe d'un ester β-hydroxylé γ-δ-éthylénique, est intéressante du double point de vue pratique et théorique.

A. Depuis une quinzaine d'années, l'attention des biochimistes s'est beaucoup portée sur les pyrones de ce type qui exercent des effets physiologiques importants et très variés allant de l'inhibition de croissance de certains tissus animaux et végétaux à une activité bactéricide, insecticide, vermifuge, hémorragique, etc. ([6]). La plus étudiée de ces substances est la dihydro-5.6 méthyl-6 pyrone-2 (δ-hexène-2 olide ou acide parasorbique) dont la variété naturelle, dextrogyre, peut être retirée notamment du jus de sorbes ou de l'extrait de malt ([7]), ([8]) et qui, indépendamment de sa configuration stéréochimique, se comporte comme un inhibiteur différentiel de croissance très actif pour les tissus animaux et végétaux.

Les premiers essais effectués avec la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2 sur la croissance des plantules de cresson ([9]) indiquent également un effet modérateur important.

B. La seule méthode générale de synthèse des dihydro-5.6 pyrones-2 existant à l'heure actuelle est due à Haynes et Jones ([10]) qui réalisent

une hydrogénation partielle d'un acide α-β-acétylénique δ-hydroxylé suivie d'une cyclisation par distillation. Cette technique donne de bons résultats, mais la préparation des acides acétyléniques hydroxylés eux-mêmes nécessite plusieurs étapes assez délicates qui font baisser sensiblement les rendements globaux. C'est pourquoi il serait plus avantageux de partir des acides ou des esters β-hydroxylés γ-δ-éthyléniques, plus facilement accessibles. Jusqu'ici, on avait simplement constaté la présence de petites quantités de dihydro-5.6 pyrones-2 dans les résidus de synthèses d'acides diéthyléniques ([11]), ([12]), ([13]), effectuées notamment par le procédé de Dœbner. Le résultat que nous avons obtenu avec le diméthyl-3.5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle montre que la cyclisation des hydroxyesters de ce type peut devenir une méthode de préparation fructueuse pour les lactones considérées.

Nous poursuivons nos essais afin de généraliser cette synthèse et nous avons déjà constaté que la nature tertiaire de l'ester paraît jouer un rôle déterminant dans le phénomène de cyclisation, tandis que le caractère tertiaire de la fonction alcool semble exercer simplement un effet favorable.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Y. MARONI-BARNAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1349.
(2) L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, New-York, 1954.
(3) U. EISNER, J. A. ELVIDGE et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1372.
(4) F. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1346.
(5) R. LACEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 816.
(6) L. H. HAYNES, *Quart. Rev.*, 2, 1948, p. 94.
(7) R. KUHN, D. JERCHEL, F. MOEVUS, E. F. MÜLLER et H. LETTRE, *Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 468.
(8) P. B. MEDAWAR, G. M. ROBINSON et R. ROBINSON, *Nature*, 151, 1943, p. 195.
(9) C. BULARD, Faculté des Sciences de Dijon, Communication privée.
(10) L. H. HAYNES et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 954.
(11) FITTIG et PERRIN, *Ann. Chem.*, 283, 1894, p. 318.
(12) O. DOEBNER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 2140.
(13) R. JOLY et G. AMIARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 139.

GÉOLOGIE. — *Le rôle du sous-sol gelé quaternaire dans le modelé des plateaux bourguignons.* Note (*) de M. **Raymond Ciry**, présentée par M. Charles Jacob.

Entre Dijon et Châtillon s'étend une région de plateaux dessinant une large voûte surbaissée que dissèquent sur le versant parisien la Haute-Seine et ses affluents et sur le versant méridional les artères du bassin de la Tille. Ces plateaux sont essentiellement constitués par des calcaires appartenant à divers étages du Jurassique : Bajocien, Bathonien, Callovien, Rauracien, ce dernier se rencontrant seulement sur le versant dijonnais. Localement, dans le Duesmois, entre Baigneux-les-Juifs et Villaines, affleurent toutefois à leur surface des dépôts marneux à *Ostrea acuminata* du Bajocien supérieur.

Les différents calcaires de la région sont généralement très diaclasés et éminemment perméables. Des organes d'absorption tels que dolines, avens, gouffres, n'y sont pas rares. Les précipitations atmosphériques se trouvent rapidement entraînées vers la profondeur et aucune eau ne ruisselle longtemps à l'air libre. Les zones occupées par les marnes à *Ostrea acuminata* sont les seules aujourd'hui à posséder un réseau hydrographique fonctionnel; encore celui-ci s'assèche-t-il complètement lorsqu'il pénètre, vers l'aval, en territoire calcaire.

Les plateaux bourguignons offrent dans l'ensemble un modelé assez uniforme, comportant de larges ondulations, des vallonnements très ouverts, des croupes ou des buttes peu élevées. Le tout dégage une impression de sénilité.

Localement, par contre, inscrit dans ces surfaces usées, se montre un réseau de petites vallées jeunes qui, bien que fossiles et non fonctionnelles, ont conservé une grande fraîcheur et reviennent à un cycle d'érosion récent, brusquement interrompu dans son évolution. Ce réseau se développe surtout à la périphérie des tables calcaires qu'il entaille profondément, pour se poursuivre sur les talus par des vallons encaissés, à morphologie torrentielle. Le terme de « combe » est employé dans la région pour désigner ses échancrures qui limitent des promontoires ayant parfois servi à l'installation de sites préhistoriques.

Ce réseau est bien représenté tant sur la bordure méridionale des plateaux du versant dijonnais que plus au Nord, de part et d'autre de la vallée du Suzon. Dans le Châtillonnais, les profondes vallées sèches qui prolongent au-delà des points de perte les artères encore fonctionnelles du Duesmois appartiennent au même système; elles offrent toutefois la particularité d'être plus développées et surtout d'être tapissées d'alluvions caillouteuses.

Ces observations montrent, en définitive, qu'à une époque relativement récente, dans le Quaternaire, les plateaux s'étendant entre Dijon et Châtillon comportaient un drainage superficiel actif, en cours d'évolution et qui soudainement a cessé de fonctionner. Or l'existence d'un tel réseau paraît peu compatible avec la nature karstique des plateaux, même sous un climat plus pluvieux que le climat actuel, du moins si les massifs calcaires avaient, à l'époque, le même pouvoir absorbant qu'aujourd'hui. Une question dès lors se pose : celle d'une modification possible de ce pouvoir absorbant.

On connaît depuis longtemps, aussi bien à la surface des plateaux que sur leurs talus, de fins cailloutis calibrés qui ont été reconnus depuis être d'origine cryoclastique (grèves). Des phénomènes de solifluction y ont été également signalés. Enfin, dans une Note récente, j'ai indiqué en de nombreux points, l'existence de sols cryoturbés. En un mot, toute la région a donc connu, au Quaternaire, un climat périglaciaire à la faveur duquel il a dû se constituer un sous-sol gelé.

En imperméabilisant les calcaires, le gel a pu dès lors oblitérer momentanément le caractère karstique des plateaux qui se sont trouvés soumis, en conséquence, à une érosion normale par les eaux courantes résultant des fusions saisonnières : c'est à cette phase d'érosion que se rattacherait le réseau de vallées étudié.

Si l'existence d'un sous-sol gelé fournit une explication au problème de la formation d'un réseau de vallées normales à la surface de plateaux calcaires privés congénitalement d'écoulements superficiels, sa disparition rend compte, par ailleurs, de la fin prématurée de ce même réseau, frappé en pleine évolution.

Lorsque le réchauffement généralisé de la fin du Paléolithique a provoqué la fusion du tjäle, les plateaux, en effet, ont retrouvé leur caractère karstique. Victorieusement concurrencé par le drainage souterrain, le système hydrographique qui avait pris naissance à leur surface s'est brusquement asséché. Il est mort en pleine jeunesse, et depuis n'a pas sensiblement modifié. Là où existaient des affleurements marneux, dans le Duesmois, les cours d'eau ont continué à couler dans le tronçon amont établi sur ces marnes; ils y coulent encore. Mais ils se sont perdus en profondeur vers l'aval, en pénétrant dans les zones calcaires rendues à leur vocation percolante, et les zones de pertes n'ont pas dû sensiblement se déplacer depuis cette époque, sinon pour s'adapter aux fluctuations de la pluviosité.

Le changement de régime a eu sur l'ensemble de l'hydrographie de la région bien d'autres répercussions.

Le réseau souterrain, après les sévères périodes de maigre dues à la rétention par le gel, s'est vu réalimenté et des résurgences sont apparues ou ont recommencé à fonctionner. De ce moment datent, sous la forme où nous les connaissons, les nombreuses « douix » du Châtillonnais, en particulier celle de Laignes qui apparaît dans le prolongement d'une vallée

morte encombrée d'alluvions caillouteuses. Ses eaux, pour s'écouler, ont dû entamer le remblaiement alluvial, dégageant ainsi des terrasses en contre-bas desquelles elles ont étalé des limons, le seul matériel qu'elles puissent désormais entraîner.

La réadaptation n'a pas toujours été immédiate. Des difficultés d'écoulement se sont présentées, provoquant la formation de marécages, tantôt tourbeux (Laignes), tantôt à dépôts lacustres (craies lacustres de la vallée de la Tille ou des environs de Dijon).

L'âge du changement de régime peut être fixé approximativement. Il est postérieur au Paléolithique supérieur (Magdalénien) dont les restes archéologiques sont intéressés encore par des phénomènes de solifluction et antérieur au Néolithique dont les peuplades étaient installées sur les bords du marais tourbeux de Laignes.

Les effets du changement de régime s'observent naturellement en dehors du domaine des plateaux, notamment dans la « Côte », au Sud de Dijon. Ils peuvent y fournir la clé du brusque assèchement des combes étroites aux versants abrupts qui écorchent la façade calcaire au pied de laquelle s'allonge le vignoble.

(*) Séance du 27 avril 1959.

GÉOLOGIE. — *Découverte de roches volcaniques dans le socle paléozoïque du Nord de la France.* Note (*) de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Quatre sondages récents dans la région de Doullens (Somme) ont permis de recouper des roches intrusives et des coulées volcaniques (rhyolites, andésites, basaltes et tufs) dans le Paléozoïque. L'âge des coulées est vraisemblablement stéphano-permien ou peut-être légèrement antérieur.

Les recherches par sondages entreprises récemment au Sud du bassin houiller du Nord, dans le prolongement du synclinorium de Dinant en France, ont permis d'y préciser la structure du socle paléozoïque. Les terrains reconnus s'échelonnent du Gedinnien au Namurien supérieur (ce dernier avec sols de végétation et veinules de houille à 18 % de matières volatiles), série fortement plissée, mais sans faille importante. Les plis, allongés Nord-Ouest—Sud-Est, ont des flancs à pendages variant de 25 à 80°; la région axiale du Namurien, dans un de ces plis, s'enfonce jusqu'à près de 1500 m. Cette prospection a montré que le socle paléozoïque présentait, sous la Picardie et le Sud de l'Artois, une surface de pénéplanation d'une régularité remarquable : les courbes de niveau de cette surface, établies au début de la campagne d'après les renseignements donnés par les sondages anciens de la région, n'ont pratiquement pas été modifiées par les nouveaux, qui se sont insérés dans les courbes avec une erreur de dénivellation toujours inférieure à dix mètres. Quatre des sondages creusés dans la région de Doullens (Somme) présentent la particularité d'avoir rencontré des roches éruptives ([1]).

Sondage de Wavans (Pas-de-Calais). — X : 588 918, Y : 279 195, Z : +37,8 (coordonnées Lambert Nord, zone I). Entré dans le socle paléozoïque à 229 m, il a recoupé le Frasnien, sous faciès schisteux jusqu'à 320 m, puis calcaire jusqu'à 650 m. Les schistes gris verdâtre, fins (faciès schistes de Matagne) inclinés à 80° vers le Nord-Est, contiennent *Buchiola palmata* Goldf., *Cyrtospirifer Verneuili* Murch., *C. orbelianus* Abich et *C.* aff. *seminoides* Vern. Les calcaires, massifs, gris, beiges ou rosés, avec intercalations récifales, renferment de nombreux bryozoaires et coralliaires et les trois *Cyrtospirifer* cités ci-dessus. Leur pente varie de 45 à 80°. Sous 650 m, on a un calcaire givetien gris noir impur à *Stringocephalus Burtini* Defr. et nombreux coralliaires. Avec une pente de 25 à 80°, il a été recoupé jusqu'à 1509,30 m. Dans le Frasnien, entre 440,35 et 446, 10, 446,35 et 447,20, 460,05 et 460,75, s'insère une roche éruptive blanchâtre, qui, lardée de filonnets de calcite secondaire, porte la trace d'une circulation d'eau importante, comme les zones fracturées des calcaires encaissants. La roche montre une structure très altérée, à tendance doléritique avec quartz, feldspath pseudomorphosés en séricite et chlorite, cadavres

de microlithes, pâte brunâtre amorphe (peut-être ancien verre) contenant des lamelles de mica blanc et des minéraux vermiculés. L'altération empêche de définir cette roche avec certitude. Elle est nettement intrusive dans le calcaire frasnien.

Sondage de Gézaincourt (Somme). — X : 559 461, Y : 271 072, Z : + 99,7. Le Paléozoïque, atteint à 325,5 m, montre une alternance de schistes gris bleuté et de calcaires récifaux rouge lie-de-vin jusqu'à 358,5 m, fin du sondage. Le calcaire est daté par *Spirifer speciosus* von Buch de l'Eifélien. Les pendages vers le Nord-Est varient de 25 à 80°. Une rhyolite sphérolitique altérée, intrusive, recoupée de 336,60 à 337,80, de 351 à 352,15, de 352,80 à 353, 50, de 353, 60 à 353,95 et de 356,50 à 356,70, traverse le calcaire rougeâtre dans tous les sens; une pellicule de fine argile verte sépare la rhyolite du calcaire. En lame mince, on trouve du quartz dans une pâte en voie de dévitrification, de grands cristaux secondaires de plagioclase (albitisation), de la chlorite verte dans les fentes et de la calcite due à la circulation des eaux.

Sondage d'Orville (Pas-de-Calais). — X : 604 776, Y : 267 655, Z : + 130,8. A Orville, la sonde est entrée directement sous le Bathonien dans une coulée d'andésite, recoupée sur 44 m, de 385,8 à 430,10. En lame mince, la pâte est extrêmement fine jusqu'à 401 m; en dessous, elle devient microlithique, les microlithes se présentent souvent en amas tourbillonnaires; vers 429 m, nombreuses petites vacuoles dans la pâte. Les plagioclases sont constitués par de l'andésine. On trouve assez fréquemment des pyroxènes, notamment de l'augite, de rares cristaux d'olivine et vers le sommet, des cadavres de phénocristaux en serpentine et en goethite; l'épidote y est fréquente, mais, d'une façon générale, l'altération semble diminuer avec la profondeur.

Sondage de Sarton (Pas-de-Calais). — X : 606 319, Y : 268 832, Z : + 95,3. A Sarton, comme à Orville, la sonde est entrée directement sous le Bathonien dans une andésite à 331,50 m, et a été arrêtée à 500,10 m sans sortir d'un édifice éruptif complexe. Une première étude à divers niveaux a permis de reconnaître : à 347 m, une andésite verdâtre à faciès paléovolcanique analogue à celle d'Orville; vers 378 m, un passage de tuf brun rougeâtre, hétérogène avec nombreuses amygdales de roche éruptive consolidée; vers 390 m, un basalte vert foncé, à olivine, de faciès paléovolcanique; vers 465 m, un basalte gris verdâtre à tendance doléritique, à pyroxènes poecilitiques; vers 494 m, un tuf brun violacé et enfin, vers 500 m, un basalte amygdalaire gris verdâtre paraissant extrêmement frais en lame mince.

Age des venues éruptives. — Des roches intrusives de Wavans et Gézaincourt, on peut dire seulement qu'elles sont postérieures à l'âge des terrains encaissants : Frasnien à Wavans, Eifélien à Gézaincourt. Pour Orville et Sarton, le problème peut être serré de plus près : leur édifice complexe de coulées et de tufs est incorporé au socle paléozoïque et a subi la même pénéplanation. Celle-ci était déjà très avancée au Trias et même à la fin

du Permien : le sondage de Nibas (X : 547 040, Y : 264 120, Z : 90,2) a recoupé du Permien sub-horizontal de 618,50 à 966 m; en comparant ses faciès à ceux du Permien des régions voisines, en particulier de Normandie, il est probable qu'on ait à Nibas de l'Autunien : conglomérats à la base, puis argiles silteuses ou micacées brun rougeâtre, beiges, verdâtres ou grises, avec quelques bancs intercalés de calcaire franc ou marneux (et des indices charbonneux à 726 m). Des récurrences conglomératiques, notamment de 670 à 710 m, pourraient marquer le début du Saxonien. En se basant donc sur la présence simultanée du Permien de Nibas et des roches éruptives d'Orville et Sarton sous la même surface d'érosion triasique, l'âge le plus récent qu'on puisse attribuer à ces roches éruptives est le Permien. D'autre part, alors que l'ensemble du Paléozoïque, Permien excepté, est fortement plissé, les coulées semblent être restées voisines de l'horizontale et reposent sur le synclinal à flancs très redressés de Doullens qui contient, un peu au Nord-Ouest de cette ville, du Namurien profond. On peut en conclure qu'elles sont certainement post-namuriennes.

En résumé, à l'intérieur du socle paléozoïque du Nord de la France, le Permien de Nibas et les épanchements d'Orville-Sarton ont seuls échappé à l'orogenèse hercynienne; on peut donc, en première approximation, assigner aux épanchements un âge antétriasique, mais postérieur à la phase asturienne du plissement hercynien, c'est-à-dire un âge stéphano-permien. Reste l'hypothèse d'un plissement hercynien éventuellement plus ancien dans la région de Doullens que dans le houiller du Nord de la France, ce qui n'est pas impossible (phase sudète accompagnée d'une montée générale des roches profondes); dans ce cas, les épanchements pourraient avoir un âge un peu plus ancien, peut-être westphalien.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Les déterminations pétrographiques sont dues à M. J. Jung, Professeur à la Sorbonne et celles de la faune dévonienne à Mlle D. Le Maître, Professeur à la Faculté Libre des Sciences de Lille.

(*Service Géologique des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'anisotropie magnétique dans les roches déformées, et la nature de leur aimantation rémanente naturelle.* Note (*) de M. **Lucien Daly**, présentée par M. Charles Maurain.

Les aimantations rémanentes naturelles (A. R. N.) des roches métamorphiques, dont la direction est liée au plan de schistosité, sont d'une nature différente des aimantations habituelles : rémanente visqueuse (A. R. V.), rémanente isotherme (A. R. I.), thermorémanente (A. T. R.). Ces roches présentent, en outre, une anisotropie très grande d'aimantation rémanente provoquée.

Ayant en vue des applications paléomagnétiques et tectoniques, je me suis proposé d'étudier les aimantations rémanentes des roches métamorphiques aussi bien que des roches ayant subi des déformations purement tectoniques, dont l'étude structurologique est actuellement du domaine de la « pétrofabric ».

Le début de cette étude porte exclusivement sur des roches à structure visible à l'œil nu : phyllades, micaschistes supérieurs et inférieurs et gneiss, provenant du massif des Maures et des îles d'Hyères (île de Port-Cros). Au total une cinquantaine d'échantillons ont été recueillis en repérant leur position selon une méthode sommaire dérivée de celle décrite par E. Thellier et constamment utilisée dans son laboratoire. Les mesures ont été effectuées à l'Observatoire du Parc Saint-Maur à l'aide d'un appareil à induction, à rotation continue, de E. Thellier. Cet appareil permet de mesurer l'intensité, la direction et le sens de l'aimantation sur des échantillons pesant jusqu'à 1 kg. Sa sensibilité est très grande et permet d'atteindre une aimantation spécifique permanente σ de 10^{-7} u.é.m.C.G.S.

Dans ces conditions, la majorité des échantillons ayant des moments magnétiques globaux variant entre 1 et 10.10^{-3} u.é.m., la direction est définie à 2 ou 3 degrés près, précision bien suffisante compte tenu de la difficulté du repérage des plans de schistosité qui présentent souvent de légers gauchissements. Pour chaque échantillon, la direction d'aimantation ainsi mesurée et la trace du plan de schistosité sont reportés sur un diagramme à projection hémisphérique à égales surfaces. Une étude ayant intéressé jusqu'ici une trentaine des échantillons recueillis, a montré que l'A.R.N. est dirigée en général dans le plan de schistosité : l'écart correspondant varie entre 1 et 15° dans 70 % des cas et ne dépasse jamais 25°. La deuxième colonne du tableau donne ces écarts pour quelques échantillons.

Les aimantations étant d'intensité très faible, on pourrait penser qu'elles sont entièrement d'origine visqueuse. Cette viscosité est souvent relativement forte, mais d'une part sa partie principale se trouve éliminée par la méthode de mesure, avec retournement dans le champ terrestre ([1]), d'autre part l'extrapolation à la durée des temps géologiques donne des valeurs nettement inférieures à l'A.R.N.

Pour rechercher s'il s'agit d'A.T.R. ou d'A.R.I., j'ai employé les méthodes d'analyse mises au point au Laboratoire de Saint-Maur : réchauffement progressif et désaimantation par champs alternatifs. La désaimantation par champ alternatif est poussée jusqu'à 600 Oe. Dans la majorité des cas, ces A.R.N. ne perdent que 10 à 40 % de leur moment global. De plus, au cours de la désaimantation, la direction du moment magnétique ne varie pratiquement pas et accuse plutôt une tendance à se rapprocher du plan de schistosité, comme l'indique la colonne 3 du tableau.

L'allure des courbes de désaimantation par champs alternatifs, quoique régulière, ne rappelle ni celles des A.R.I., ni celles des A.T.R. qu'on observe habituellement. J'ai essayé de les comparer à celles obtenues pour des A.R.I. et des A.T.R. provoquées au laboratoire dans les roches étudiées elles-mêmes.

Les A.R.I. provoquées par un champ de 100 Oe sont de l'ordre de grandeur des A.R.N.; elles présentent une courbe de désaimantation caractéristique et disparaissent à 100 Oe alternatif, ce qui est en accord avec les lois de désaimantation établies par Mlle Rimbert [2]. On peut donc affirmer que l'A.R.N. n'est pas de nature A.R.I. En réalité, un phénomène important apparaît dans ces expériences d'aimantation provoquée : une très forte anisotropie magnétique allant de 5 à 1 selon le plan, et perpendiculairement au plan de schistosité. De telles anisotropies ne sont pas faites pour nous surprendre; elles étendent à un domaine plus vaste des observations déjà faites par A. Grabovsky et C. Brodskaya [3] sur des roches présentant une énorme anisotropie de structure (quartzites à lits de magnétite).

En ce qui concerne les A.T.R., que j'ai provoquées dans un champ de 1 Oe, je me suis limité à des températures assez basses, au maximum 400° C, afin, d'une part de ne pas altérer les propriétés magnétiques par des variations minéralogiques, d'autre part afin de respecter les températures auxquelles ont pu être soumises les roches au cours de leur histoire. Les A.T.R. communiquées sont très supérieures aux A.R.N. Elles sont réduites à 10 % de leur valeur initiale pour un champ alternatif de 600 Oe. Les courbes de désaimantation sont caractéristiques. Il semble donc qu'il faille rejeter également la nature A.T.R. des A.R.N. En réalité, comme pour les A.R.I., il apparaît des anisotropies très marquées, allant de 4 à 1, ce qui étend à toutes les aimantations provoquées le phénomène d'anisotropie magnétique.

Si l'aimantation naturelle était d'un type connu (A.R.V., A.R.I. ou A.T.R.) le simple fait de l'anisotropie permettrait d'expliquer qu'elle tend vers le plan de schistosité. Mais nous avons montré qu'elle était d'une autre nature, et sans doute faut-il en rechercher la cause dans les phénomènes du métamorphisme eux-mêmes. Cette A.R.N. pourrait être due à la recristallisation dans le champ magnétique terrestre comme l'idée s'en répand dans la littérature paléomagnétique; mais on s'explique mal ainsi la liaison

entre sa direction et le plan de schistosité. On pourrait également penser à un effet de pression, combiné ou non à un effet de température, ou à un effet de décompression lors de la remontée de la roche comme le suggèrent les travaux de J. W. Graham, qui mettent en évidence un effet de magnétostriction sur l'orientation magnétique (4). Cela n'exclut pas un remaniement cristallographique par glissement réticulaire analogue à celui qui est invoqué en pétrofabric.

Échantillons.	σ (10^{-6} u.é.m.).	Écart avant désaimantation.	Écart après désaimantation.	Désaimantation en % (600 Oe).
0 Phyllade du Loli..........	65	25°	10°	35
19 » »..........	4	10	14	35
39 Micaschiste sup...........	17,3	16	15	11
V_1 » »...........	12,3	5	4	8
C_3 » »...........	14	12	1	80
C_4 » »...........	8,8	10	9	25
C_5 » »...........	12	15	7	30
29 » »...........	8,6	18	17	26
T_5 » »...........	87	3	3	10

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) E. THELLIER et Mme O. THELLIER, *Ann. Géophys.*, 1, 1944, p. 37-52.

(2) Mlle F. RIMBERT, *Thèse*, Paris, 1958.

(3) A. GRABOVSKY et C. BRODSKAYA, *Izvestia Acad. Sc. U. R. S. S.*, 8, 1958, p. 977-988.

(4) J. W. GRAHAM, Carnegie Inst. Washington, *Annual report of the director of the department of T. M.*, 1956-1957, p. 97-100.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Pulsations telluriques et magnétiques pouvant être produites par les courants électriques maintenant la charge négative de la terre.* Note de M. **Gaston Grenet**, présentée par M. Charles Maurain.

On observe à Tamanrasset des courants telluriques de périodes voisines de la seconde dont l'amplitude a une variation diurne analogue à celle des orages équatoriaux africains : augmentation vers 11 h (T. U.), maximum l'après-midi, et diminution vers 20 h (T. U.) ou plus tard dans la nuit. La variation annuelle présente également un maximum caractéristique en été, alors que les orages équatoriaux sont plus proches de Tamanrasset.

L'examen des enregistrements permet de penser que si les orages sont bien la cause de ces pulsations telluriques, leur influence ne peut se traduire que par une action décroissant comme l'inverse de la distance. On constate en effet que les amplitudes du maximum journalier, par exemple, sont sensiblement trois fois plus fortes en juillet-août (1 mV/km) qu'en décembre-janvier (0,3 mV/km), tandis que la distance des foyers orageux à Tamanrasset varie approximativement dans un rapport inverse pour ces mêmes mois. On sait que la charge négative de la terre est maintenue grâce aux charges électriques transportées, lors des orages, de la terre vers l'ionosphère. Les courants produits ne sont probablement pas continus; on a donc le droit de les décomposer en un courant continu et des courants sinusoïdaux de périodes convenables. Ces courants vont se propager à partir de la zone orageuse tant dans la terre que dans l'ionosphère, chaque composante sinusoïdale y circulant respectivement à une profondeur et une hauteur déterminées par sa pulsation. A chacune des composantes correspond alors à la station d'observation une différence de potentiel tellurique, un champ magnétique et un champ électrique.

Soit θ la distance angulaire du foyer orageux à la station d'observation, R le rayon de la terre, ρ la résistivité du sol supposée uniforme, ω la pulsation de la composante alternative considérée. Les champs magnétique (H) tellurique (e) et électrique (E), sont respectivement

$$H = \frac{I}{R}\,\frac{1+\cos\theta}{\sin\theta},$$

$$e = \frac{I}{R}\,\frac{1+\cos\theta}{\sin\theta}\sqrt{\frac{\omega\rho}{4\pi}},$$

$$E = \frac{I}{\omega R^2}.$$

Pour les faibles distances on peut poser $D = R\theta$ et écrire

$$H = \frac{2I}{D} \qquad \text{et} \qquad e = \frac{2I}{D}\sqrt{\frac{\omega\rho}{2\pi}}.$$

L'ordre de grandeur du champ tellurique observé semble compatible avec cette théorie. Mais il faut bien remarquer que l'hypothèse d'une conductibilité uniforme du sol est inexacte et que la seule donnée du champ tellurique ne permet aucune conclusion rigoureuse.

Pour interpréter quantitativement les observations, nous nous proposons par la suite de mesurer la résistivité des couches superficielles du sol par les méthodes classiques et celle des couches profondes par la méthode magnéto-tellurique.

(Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les grottes sous-marines obscures en Méditerranée.* Note (*) de MM. **Jacques Laborel** et **Jean Vacelet**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note récente [1] consacrée à l'étude des peuplements d'une grotte sous-marine de la région marseillaise, nous avons sommairement décrit un biotope assez spécial, caractérisé par une obscurité complète. Nous avons eu, depuis, l'occasion de visiter un certain nombre de ces grottes en Méditerranée occidentale et orientale, et nous avons constaté une grande uniformité apparente des conditions de milieu qui y règnent ainsi que des peuplements qui s'y développent. Nous donnons ici les premiers résultats de l'étude que nous avons entreprise.

Les huit grottes étudiées sont creusées dans des falaises calcaires, entre — 10 et — 40 m de profondeur; leur longueur va de 2 à 50 m environ; quatre d'entre elles sont situées en Méditerranée occidentale (calanque de Niolon et île Plane près de Marseille, île Sainte-Marguerite à Canne, et cap Falco aux Baléares), les quatre autres se trouvent sur la côte ouest de l'île de Corfou (Grèce). Toutes ont été explorées en scaphandre autonome avec éclairage artificiel.

Grâce à leur forme, ces grottes, ou portions de grottes, à ouverture unique, ne sont éclairées que très faiblement, ou même pas du tout : ce sont de longs boyaux s'enfonçant profondément dans la falaise, des salles situées après un étranglement, etc.

L'eau y est habituellement très limpide, même si la turbidité est forte à l'extérieur; le plancher est le plus souvent recouvert d'une épaisse couche de vase noirâtre. Ces deux faits semblent indiquer un hydrodynamisme faible; nous avons effectué plusieurs plongées par mer un peu forte à Niolon, et les vagues ne pénétraient jamais dans le boyau. Aussi pensons-nous que le renouvellement de l'eau des grottes étudiées et la mise en suspension du sédiment ne doivent se faire que par tempête.

Les peuplements sessiles. — Les peuplements caractéristiques des grottes et surplombs à éclairement diminué (biocœnose à *Corallium rubrum* et *Parazoanthus axinellæ*) se modifient très rapidement au fur et à mesure que la luminosité décroît. On peut distinguer deux zones :

1. *Une zone de transition*, encore faiblement éclairée, où les espèces de la biocœnose des grottes se raréfient; le taux de recouvrement des parois (de 100 % à l'extérieur) descend aux environs de 50 %, et les surfaces non peuplées sont recouvertes d'une couche ferrugineuse noirâtre. Les Spongiaires (surtout *Verongia cavernicola*, *Petrosia ficiformis* et *Ircinia fasciculata*) et deux Madréporaires communs, *Leptopsammia pruvoti* et *Caryophyllia schmidti*, sont encore assez abondants, mais *Corallium rubrum*, *Parazoanthus axinellæ* et les Gorgones disparaissent complè-

tement. On voit, par contre, se développer l'Éponge Pharétronide *Petrobiona massiliana* Lévi et Vacelet ([2]), espèce relique caractéristique exclusive et très constante de ces grottes (seule la grotte du cap Falco, aux Baléares, en semble dépourvue); cette Éponge peut parfois recouvrir 20 % de la surface totale (Niolon). Le Madréporaire *Madracis pharensis*, auparavant considéré comme très rare en Méditerranée occidentale, mais commun dans l'ensemble des peuplements sciaphiles de la Méditerranée orientale, est fréquent en Provence dans cette zone.

2. *Une zone complètement obscure;* le taux de recouvrement des parois y tombe à moins de 20 %; la couche noire ferrugineuse citée plus haut (dont la formation semble assez rapide) occupe la surface laissée libre et tend à recouvrir par la base les organismes calcifiés, en se déposant sur les parties mortes au fur et à mesure de la croissance. La faune sessile est essentiellement représentée par des Annélides (*Hydroides norvegica, Serpula concharum, Placostegus tridentatus* ?, *Pomatostegus polytrema*), quelques rares Spongiaires de petite taille, pour la plupart formes chétives d'espèces exubérantes à l'extérieur, quelques *Petrobiona*, et des Madréporaires. La voûte est perforée par de nombreux *Lithodomus lithophagus*. Nous avons effectué des prélèvements de fragments rocheux pour suivre dans le temps la reconstitution de la couche ferrugineuse, dont le mode et les causes de formation (peut-être sous action bactérienne) et l'influence sur les peuplements nous sont encore inconnus. Les espèces sont fixées sur cette couche qui ne semble pas avoir gêné l'installation des larves.

La faune vagile. — Elle se compose surtout de Crustacés : jeunes de *Palinurus elephas* (Fab.), *Galathea strigosa*, *Scyllarus arctus*, mais aussi quelques espèces moins communes : le Brachyoure *Herbstia condyliata*, le Mysidacé *Hemimysis lamornæ*, et surtout les deux belles crevettes *Stenopus scaber* (Niolon, Plane et Corfou) et *Parapandalus narval* (Fab.) (trouvée à Corfou). Ces deux dernières sont extrêmement abondantes dans les grottes obscures étudiées à Corfou en juillet et août. Nous avons observé plusieurs centaines d'individus de *Parapandalus narval*, dont la plupart portaient des œufs, dans une grotte de quelques mètres cubes; cette espèce, qu'on n'avait pas encore trouvée en Méditerranée orientale, est ordinairement récoltée par les chalutages profonds dans l'Ouest de la Méditerranée occidentale; sa présence dans ce biotope est peut-être liée à sa reproduction.

En conclusion, il s'agit là d'un peuplement très constant en Méditerranée; son originalité est due aux valeurs très faibles prises par les deux principaux facteurs abiotiques régissant la répartition des êtres marins, la lumière et l'agitation des eaux. Ces conditions sont assez défavorables aux peuplements sessiles, ainsi que l'indique la grande pauvreté quantitative de la faune (qui est à comparer à celle des substrats durs épibathyaux en Méditerranée). Les conditions de milieu des étages profonds sembleraient présenter des analogies avec celles des grottes obscures; J. M. Peres ([3])

a observé en bathyscaphe, au large du Portugal et du Japon, des surfaces rocheuses à faible recouvrement animal. Si quelques espèces arrivent à vivre dans ce biotope, c'est le plus souvent avec une vitalité réduite; seules, *Petrobiona massiliana* et, en Méditerranée occidentale, *Madracis pharensis*, y trouvent des conditions de vie plus favorables (et encore ne sont-ils abondants que dans les parties moyennes, légèrement éclairées). Pour la faune vagile, il ne s'agit, le plus souvent, que d'un refuge diurne. Toutes ces espèces forment vraisemblablement l'équivalent de ce que les Phytosociologues nomment un groupement permanent.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) J. Laborel et J. Vacelet, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 1958, p. 1120.

(2) J. Vacelet et C. Levi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 318.

(3) J. M. Pérès, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 1959, p. 1134.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Distribution verticale de l'ozone atmosphérique d'après les observations de la bande* 9,6 μ. Note de M. **Ernest Vigroux**, présentée par M. André Danjon.

Des modifications, apportées à la méthode établie par Goody et ses collaborateurs [(1), (2), (3)], conduisent à une véritable distribution verticale de l'ozone et font apparaître comme paramètre le maximum de densité de O_3. Une comparaison entre les résultats fournis par les observations en infrarouge, d'après l'interprétation proposée, et un sondage chimique fait en même temps, est très satisfaisante.

En désignant par m la masse totale d'ozone par centimètre carré, au zénith, entre le sol et le niveau d'altitude h, à la pression p, il s'agit d'obtenir $\rho = dm/dh$ en fonction de h ou de p. Nous supposons que ρ n'a qu'un maximum et nous réduisons le problème à la recherche de trois régimes distincts, numérotés I, II, III : I s'étend à toute la troposphère, II va du niveau H de la tropopause au niveau Z du maximum de ρ, III est au-dessus.

En écrivant $dm = \varepsilon\, dp$, nous convenons de poser

$$\varepsilon_{\text{I}} = ap^{-0,85}, \qquad \varepsilon_{\text{II}} = bp^{-x-1}, \qquad \varepsilon_{\text{III}} = cp^{y-1}, \qquad \text{avec } y > 0.$$

Les six paramètres à déterminer a, b, c, x, y et Z sont liés par les six relations indépendantes qui expriment :

1° La continuité de ρ aux pressions H et Z; 2° l'égalité entre la masse totale m_0 d'ozone au zénith, mesurée directement et la somme des masses d'ozone dans les diverses couches; 3° l'approximation de Curtis $m_0\bar{p} = \Sigma\Delta(mp)_i$ (3); 4° la masse d'ozone au-dessus du niveau de 10 mb a une valeur connue M; 5° l'égalité, en émission, entre l'énergie calculée et l'énergie mesurée.

L'élimination de a, b, c donne deux équations entre x, y et Z où les variables x et y sont séparées; la résolution graphique est extrêmement facile. Z étant choisi, les deux équations donnent x et y et, à partir de là, tous les éléments permettant de calculer l'énergie émise (1). Si les résultats de ce calcul ne sont pas conformes aux valeurs observées, il faut recommencer avec une valeur différente de Z jusqu'à ce que la condition imposée par l'émission soit satisfaite.

Pour une pression de 814 mb au lieu de l'observation, H = 150 mb et M = 80.10^{-3} cm les deux équations finales sont

$$(1) \qquad m_0\left[80y\left(\frac{Z}{10}\right)^y\right]^{-1} - y^{-1} = 1,925\left(\frac{Z}{150}\right)^x + x^{-1}\left[1 - \left(\frac{Z}{150}\right)^x\right],$$

$$(2) \qquad m_0\bar{p}\left[80y\left(\frac{Z}{10}\right)^y\right]^{-1} - Z(y+1)^{-1} = 782\left(\frac{Z}{150}\right)^x + Z(x-1)^{-1}\left[1 - \left(\frac{Z}{150}\right)^{x-1}\right];$$

où m_0 est exprimé en 10^{-3} cm et les pressions en millibars.

D'autre part

$$c = 80.y.10^{-y}, \qquad b = c.Z^{x+y}, \qquad b = a.150^{x+0,15}.$$

Les régimes I, II, III sont représentés par les courbes I, II, III de la figure 1. Le point de rencontre des deux courbes exponentielles II et III,

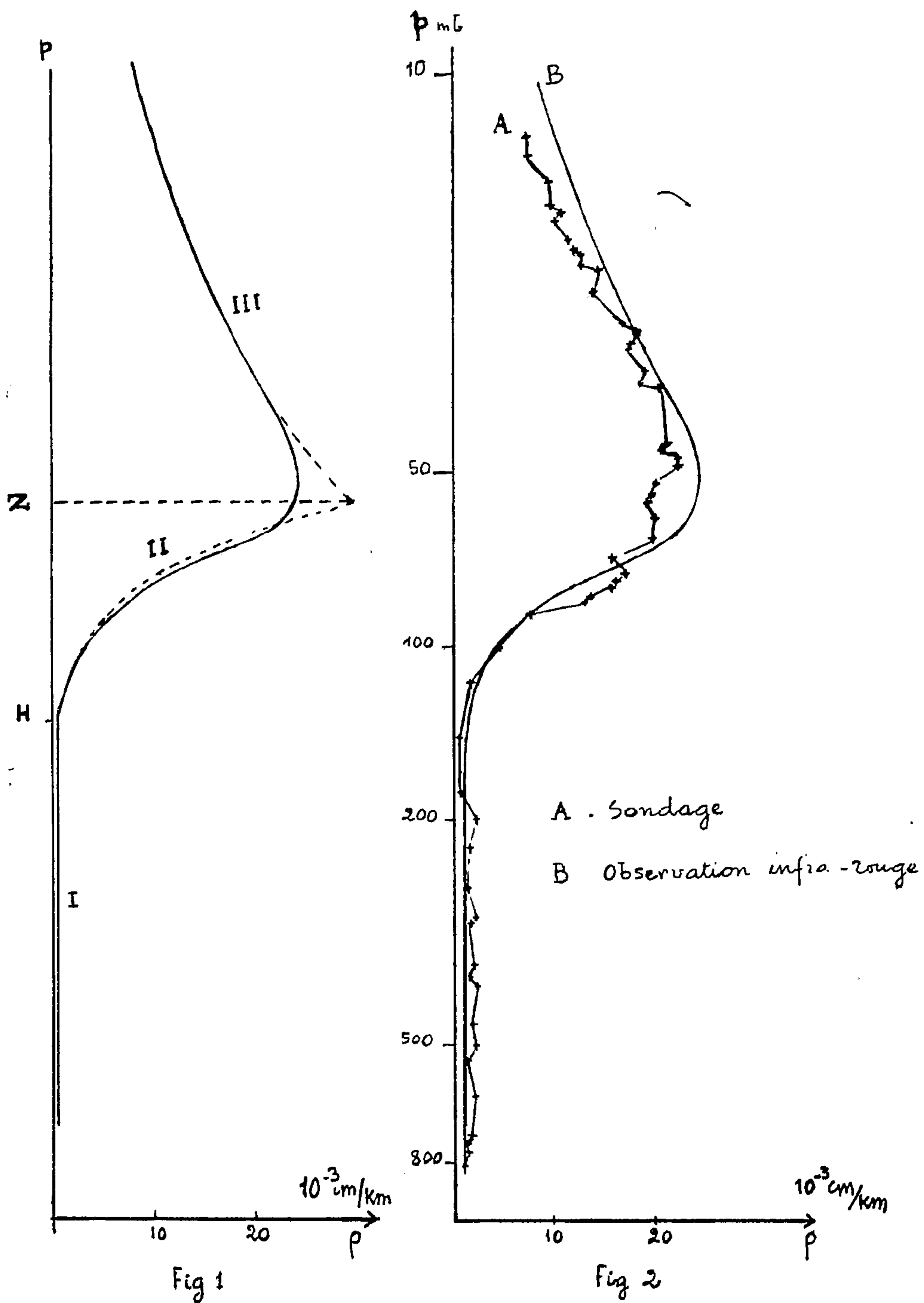


Fig 1 Fig 2

pour la pression Z, donne une discontinuité qui n'aurait pas de sens physique ici. Afin de l'éviter, nous convenons de déformer légèrement les deux courbes au voisinage de $p = Z$. Ceci entraîne un très petit dépla-

cement d'ozone de la région III dans la région II qui ne change rien à l'allure générale des résultats.

La vérification expérimentale est illustrée par les courbes de la figure 2 obtenues à partir d'observations réalisées simultanément à Arosa (altitude 1850 m) en Suisse, le 25 juillet 1958. Le sondage a été fait avec la collaboration et sous la direction du Docteur Brewer, de Clarendon Laboratory à Oxford. Les radiations infrarouges étaient analysées au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer, modèle 12 C, équipé avec un prisme en NaCl et un thermocouple. L'appareil Dobson, installé au Licht Klimatisches Observatorium d'Arosa, donnait $m_0 = 323$. L'observation en absorption de la bande 9,6 de l'ozone atmosphérique, en prenant le Soleil comme source, donnait $\bar{p} = 41$ mb. La valeur $M = 80$ représente la moyenne des résultats obtenus par le Docteur Dütsch, d'après l'Umkehr Effekt, au cours de la même période. La déformation des courbes autour de Z, mentionnée ci-dessus, entraîne ici un déplacement d'ozone égal à 6.10^{-3} cm, soit environ 2 %.

Les variations de Z et de $\bar{p}$ sont essentiellement différentes et celles de $\bar{p}$ ne traduisent pas bien les déplacements d'ozone. Lorsque, par exemple, l'émission augmente à m_0 constant, une partie de l'ozone doit évoluer de la zone froide II vers les zones adjacentes I et III qui sont plus chaudes. Le calcul confirme ce point de vue : a et c varient toujours dans le même sens, inverse de celui des variations de b. Les échanges d'ozone entre I et II sont plus faibles que les échanges entre II et III, mais à cause de la grande différence de pressions, il se produit dans l'expression de $\bar{p}$ une large compensation et Z varie beaucoup plus que $\bar{p}$. Z peut changer sans que $\bar{p}$ varie sensiblement. Il n'est pas impossible, en hiver, de trouver des cas où $\bar{p}$ et Z varient en sens contraires.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) R. M. Goody, *International ozone Commission Infra-red Panel*, septembre 1956 (Communication privée).

(2) R. M. Goody et W. T. Roach, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 82, 1956, p. 217.

(3) C. D. Walshaw et R. M. Goody, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 82, 1956, p. 177.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phyllotaxie du* Sarothamnus scoparius *Koch.* Note (*) de M. **Pierre Vescovi**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il est possible de déterminer, grâce à l'étude phyllotaxique de faibles anomalies, le nombre des hélices foliaires du *Sarothamnus scoparius* Koch. Cette plante présente très régulièrement trois hélices foliaires, soit dextres, soit senestres, le type à trois hélices senestres étant le plus fréquent.

Le *Sarothamnus scoparius* Koch. est un arbrisseau haut de 1 à 2 m, à nombreux rameaux dressés et verts présentant normalement cinq angles nets. Ces rameaux proviennent du développement des bourgeons axillaires formés à l'aisselle des feuilles de l'an passé; car le bourgeon terminal, après avoir produit une quarantaine de feuilles, meurt à la fin de l'été. L'année suivante, ce seront les bourgeons axillaires qui vont se développer à leur tour. Tous les rameaux produits sont orthotropes; ils portent des feuilles non stipulées; les inférieures sont trifoliolées et pétiolées, les supérieures simples et sessiles. (Parfois, certains bourgeons axillaires de rameaux de l'année se développent cette même année en rameaux assez courts portant uniquement des feuilles simples et sessiles.)

Phyllotaxie. — Sur les rameaux, les feuilles sont alternes et présentent entre elles, suivant la théorie de la spirale génératrice, un angle de divergence de 2/5. Les segments foliaires sont très nettement dessinés.

1. Si l'on recherche les hélices foliaires sur un rameau normal (type n° 1, *fig.* 1), on est amené à choisir entre trois dispositions phyllotaxiques possibles :

a. Deux hélices dextres; *b. trois hélices senestres* (dans ces deux possibilités, la contiguïté entre les segments foliaires d'une même hélice, ainsi que les contacts parastiques entre hélices différentes, se font par juxtaposition); *c. cinq hélices redressées en orthostiques*, les segments de chaque hélice étant alors exactement superposés.

2. Il existe des rameaux, normaux également (type n° 2, *fig.* 2), mais qui présentent des hélices de sens inversé par rapport au type n° 1 précédent : *deux hélices senestres, trois hélices dextres, cinq hélices redressées en orthostiques.*

Rien ne permettrait de choisir entre les possibilités phyllotaxiques de chacun de ces deux types, si certains rameaux ne présentaient des traces de perturbation légère dans le fonctionnement de leur apex (*fig.* 3, 4 et 7).

3. C'est ainsi que le rameau représenté sur la figure 3, du type n° 1 normal vers la base, montre, à partir d'un certain niveau, des segments foliaires plus étroits, ne venant plus au contact des segments foliaires de l'hélice voisine située à leur gauche. Tout se présente comme si les centres générateurs avaient initié plus rapidement des formations foliaires à insertion plus réduite dont les segments, plus étroits, se trouvent de ce fait

décalés par rapport aux segments des hélices voisines. Cette accélération dans le fonctionnement des centres générateurs apparue au 1/3 inférieur du rameau environ, se régularise peu à peu et disparaît vers le 1/3 supérieur du rameau : à partir de ce niveau, chaque segment foliaire occupe à nouveau le 1/5 de la circonférence de la tige. Un tel exemple de *rameau à phyllotaxie légèrement perturbée* nous oblige à choisir l'interprétation à *trois hélices foliaires senestres* dans le cas présent, si l'on veut respecter la contiguïté des segments sur une même hélice, contiguïté qui n'existerait plus si l'on interprétait le rameau comme présentant deux hélices dextres ou cinq orthostiques. Cette interprétation à trois hélices foliaires senestres peut être étendue à tous les rameaux normaux du type n° 1.

4. Le même genre de perturbation se retrouve sur des rameaux qui, dans leurs parties non perturbées, se rattachent au type n° 2 (*fig.* 4); ici également, l'anomalie nous conduit à choisir l'interprétation à *trois hélices foliaires, mais dextres*, pour respecter la contiguïté des segments foliaires d'une même hélice, interprétation valable pour tous les rameaux normaux du type n° 2.

5. Des coupes transversales dans des apex de rameaux des deux types confirment l'interprétation à *trois hélices foliaires* : certaines (*fig.* 5) montrent *trois hélices senestres*, d'autres (*fig.* 6) *trois hélices dextres*.

6. Une confirmation supplémentaire du nombre des hélices foliaires du *Sarothamnus scoparius* Koch. nous a été fournie par l'étude d'un rameau à la partie inférieure duquel les feuilles présentaient entre elles un angle de divergence de 3/8 (*fig.* 7), ce qui laissait le choix entre *trois hélices senestres*, *cinq hélices dextres* ou *huit hélices redressées en orthostiques*. Mais très rapidement, une régulation est apparue dans le fonctionnement des centres générateurs; les segments foliaires devenant plus larges, le sommet du rameau est revenu au type n° 1 normal à *trois hélices senestres*, la divergence 2/5 étant rétablie.

Conclusions. — Le *Sarothamnus scoparius* Koch. présente des rameaux, orthotropes uniquement, de deux types chez lesquels on peut mettre en évidence un nombre d'hélices foliaires toujours constant et égal à trois : chez les uns, les *trois hélices foliaires* sont *senestres* (c'est le cas le plus fréquent), chez les autres, elles sont *dextres*. Les deux anomalies envisagées (*fig.* 3 et 4) et qui semblent dues à une accélération temporaire dans le fonctionnement des centres générateurs, apparaissent alors que le rameau, qui a déjà subi un développement appréciable et est en pleine vigueur, se trouve sans doute dans des conditions optimales.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

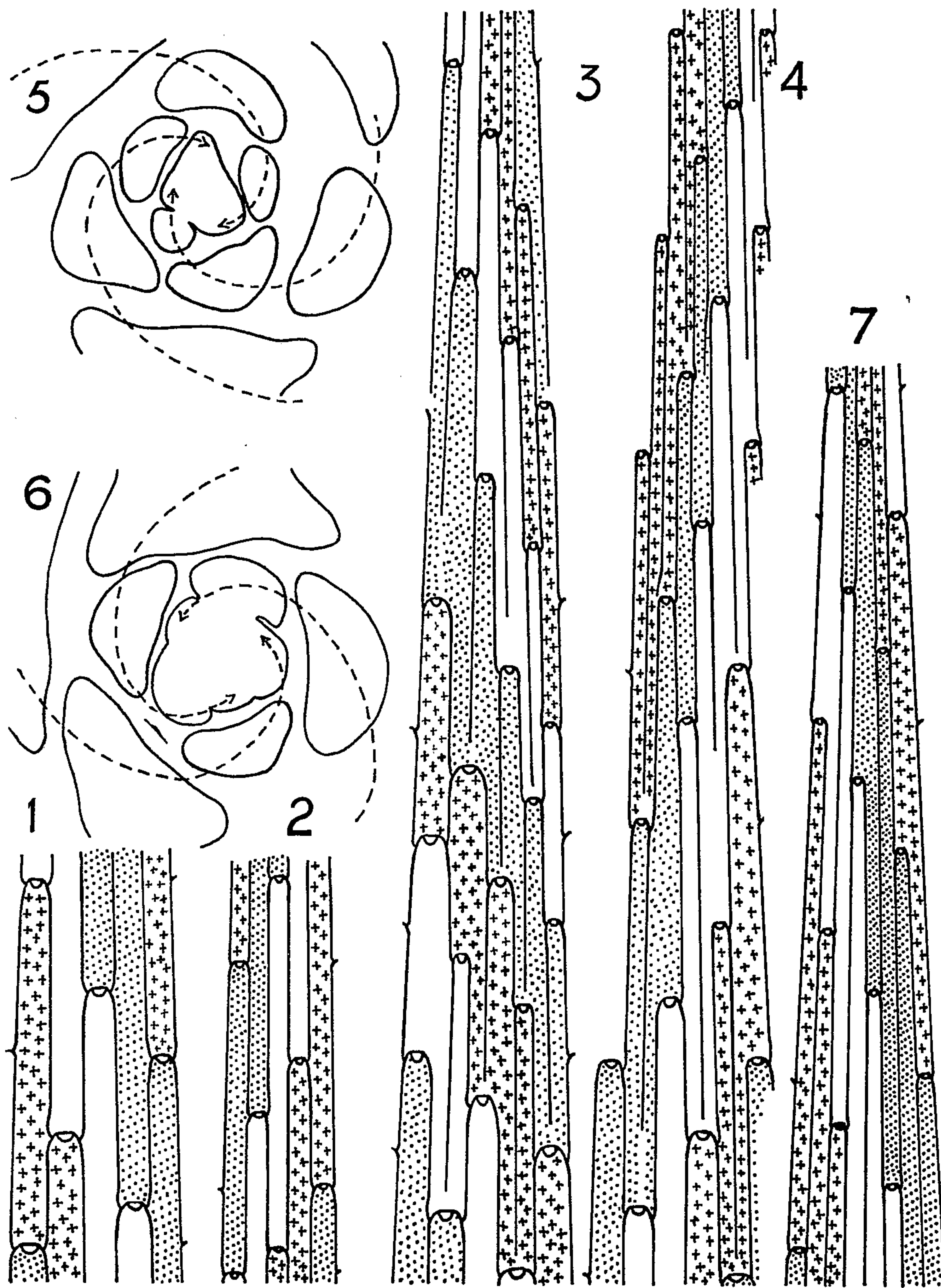


Fig. 1. — Rameau normal (type n° 1) à trois hélices foliaires senestres.
Fig. 2. — Rameau normal (type n° 2) à trois hélices foliaires dextres.
Fig. 3. — Rameau de type n° 1 anormal.
Fig. 4. — Rameau de type n° 2 anormal.
(Fig. 3 et 4, seule la portion du rameau présentant l'anomalie a été représentée; dans les deux cas l'anomalie porte principalement sur deux des trois hélices foliaires.)
Fig. 5 et 6. — Coupes transversales dans des apex de rameaux des deux types.
(Fig. 5 : rameau à trois hélices foliaires senestres; Fig. 6 : rameau à trois hélices dextres.)
Fig. 7. — Rameau de type n° 1 anormal (divergence 3/8 à la base) montrant le retour à la divergence 2/5 le nombre des hélices foliaires, senestres ici, étant toujours égal à 3.
(Fig. 1, 2, 3, 4 et 7 : étalement des rameaux dans un plan avec représentation semi-schématique des segments foliaires.)
Échelle : Fig. 1 et 2 : hauteur × 1/2, largeur × 1; Fig. 3, 4 et 7 : hauteur × 1/2, largeur × 1 1/2.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dormance et vieillissement des graines d'*Hyoscyamus muticus *L.* Note (*) de M. **Paul Binet**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours de leur conservation à sec, les graines d'*Hyoscyamus muticus* L. deviennent dormantes. Chez certaines graines la dormance est levée par la lumière, ou par le froid, ou par la scarification. Pour d'autres, il faut à la fois faire agir le froid et la lumière ou la scarification et la lumière. Une dormance induite apparaît après séjour prolongé des graines à l'obscurité et à l'humidité.

Du fait de sa forte teneur en hyoscyamine et en atropine, l'*Hyoscyamus muticus* L. qu'on rencontre dans les régions sèches et chaudes, du Sahara à l'Inde, présente un intérêt médical certain qui explique les nombreuses tentatives de culture de cette Jusquiame. Malheureusement, tout comme dans la nature, la germination est souvent mauvaise [1].

En juillet 1949, près de Béni-Abbès (Sahara), nous avons récolté, dans des capsules déhiscentes d'*Hyoscyamus muticus*, des graines qui, plongées, immédiatement dans de l'eau ordinaire, à 24° et à la lumière du jour, ont toutes germé en 3 jours. Dans les mêmes conditions, des graines de la même récolte ne donnent plus que 25 et 5 % de germination si on les sème respectivement après 6 et 10 ans de conservation à sec à la température du laboratoire. Après 10 ans, 95 % de graines sont-elles mortes ou sont-elles dormantes ?

Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé des graines récoltées en grand nombre le 28 août 1955 et pour lesquelles la germination est très facile tout de suite après la récolte mais beaucoup plus difficile après 3 ans de conservation à sec. Toutes les expériences décrites ci-dessous portent sur ces graines, conservées à la température du laboratoire. Chaque essai a lieu sur 100 graines, plongées dans 10 ml d'eau de pluie. Lorsque les graines sont éclairées elles sont placées à 30 cm d'un tube « Mazda fluor blanc soleil de luxe » de 40 W.

Expérience 1. — A 24° un lot de graines est placé à l'obscurité, un autre à la lumière. Les résultats obtenus sont les suivants : après 10 jours, 45 % des graines sont germées à la lumière, 6 % à l'obscurité; après 22 jours, respectivement 55 et 10 % de graines germées à la lumière et à l'obscurité. Parmi les graines de Jusquiame certaines sont donc dormantes à l'obscurité.

Expérience 2. — Des lots de graines sont immergés, à l'obscurité, à 24° pendant 1, 3, 5 ou 10 jours. Puis ils sont placés à 4°, à l'obscurité, pendant 2, 4, 8 ou 16 jours. Après le froid, ils sont reportés à 24°, à l'obscurité. D'autres lots subissent le même traitement thermique mais sont toujours éclairés. On obtient les pourcentages de germination suivants : (L, lumière; O, obscurité).

Nombre de jours de froid.	Nombre de jours d'immersion à 24° avant le froid. 1.		3.		5.		10.	
	L.	O.	L.	O.	L.	O.	L.	O.
2......	35%	45%	50%	45%	77%	41%	87%	48%
4......	55	33	55	60	62	31	90	53
8......	70	30	70	43	80	56	85	58
16......	70	52	85	44	54	46	-	43

Dans ces conditions, à l'obscurité, la germination est aussi bonne que pour les graines placées à 24° à la lumière sans traitement par le froid. Celui-ci est donc capable de lever la dormance des graines photosensibles. A la lumière, on constate que si la durée d'immersion avant et pendant le froid est supérieure à 4 jours, la germination est meilleure après traitement par le froid que sans réfrigération. Il existe donc des graines dont la dormance ne peut être levée que par la lumière et le froid.

Expérience 3. — Les graines sèches sont traitées, plus ou moins longtemps, par de l'acide sulfurique concentré, puis immergées, à 24°, dans de l'eau de pluie, soit à la lumière, soit à l'obscurité. Les pourcentages de germination observés sont notés ci-dessous :

	Durée du traitement acide (en minutes). 2.	5.	10.	15.	20.
Lumière.......	42%	70%	80%	75%	22%
Obscurité......	15	52	40	22	0

A l'obscurité, la durée optimale de séjour dans l'acide est de 5 mn. Le pourcentage de germination est alors égal à celui observé à la lumière sans passage dans l'acide. La germination des graines photosensibles peut donc également être induite par une scarification chimique. A la lumière, pour une durée d'immersion dans l'acide de 5 à 15 mn, les pourcentages de germination obtenus sont supérieurs à celui trouvé à la lumière sans traitement et sensiblement égaux à ceux observés à la lumière après passage suffisamment long au froid. Les graines nécessitant pour germer le froid et la lumière peuvent donc également germer à la lumière après scarification chimique.

Expérience 4. — Des lots de graines sont immergés à 24°, à l'obscurité pendant des temps variés, puis placés à la lumière, à la même température. Les pourcentages de germination varient en fonction de la durée du séjour à l'obscurité de la manière suivante :

Nombre de jours à l'obscurité......	1	4	6	8	10	15	23
Pourcentage de germinations.......	65	60	45	40	5	0	0

Un séjour prolongé des graines dans de l'eau à 24°, à l'obscurité induit chez ces semences une dormance qui ne peut pas être levée par la lumière seule. Par contre, elle peut être supprimée par un séjour au froid suivi

d'éclairement. Un lot de graines immergé à 24°, à l'obscurité, pendant 10 jours puis placé à 4°, à l'obscurité pendant 8 jours, est enfin éclairé à 24°. Après 10 jours 48 % des graines sont germées.

En conclusion, nous constatons que :

— les graines d'*Hyoscyamus muticus* conservées à sec pendant 3 ans ne sont pas mortes mais sont devenues plus ou moins profondément dormantes;

— parmi elles, certaines présentent une dormance qui peut être levée, soit par la lumière, soit par le froid, soit par un traitement à l'acide sulfurique;

— d'autres graines ne peuvent germer qu'après séjour au froid et à la lumière ou après traitement à l'acide et éclairement;

— enfin, si des graines sont demeurées pendant longtemps dans de l'eau à l'obscurité, elles peuvent présenter une dormance induite que la lumière seule ne peut supprimer mais que le froid et la lumière peuvent lever.

Dans la nature, les graines mûres tombent des capsules en été. Étant donnée la sécheresse du moment, elles ont très peu de chances de germer immédiatement. Par contre, elles peuvent devenir dormantes. Si l'hiver est suffisamment froid et si elles ne sont pas trop profondément enterrées, elles germeront au printemps suivant. Sinon leur dormance risque de devenir de plus en plus profonde, tout en se compliquant d'une dormance induite s'il a fait humide et si elles ont été soustraites à l'action de la lumière. Dans les cultures on aura tout intérêt, pour obtenir une bonne levée, à stratifier les graines et à les semer en surface du sol.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. Hifny Saber et Shafik I. Balbaa, *Bull. Inst. Désert d'Égypte*, 4, 1954, p. 77.

GÉNÉTIQUE. — *Sur un hybride de greffe entre un églantier* (Rosa canina) *et le rosier* Maréchal Niel. Note (*) de M. **Constantin T. Popescou**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons débuté dans nos études sur les greffes végétales, il y a 34 ans, en France, par des travaux effectués dans les champs d'expériences du Professeur Lucien Daniel, de l'Université de Rennes ([1]). Nous avons poursuivi plus tard en Roumanie ces recherches destinées à établir l'influence du greffage sur la vie et le rythme de végétation des deux symbiotes.

Obligés à vivre en commun, les deux associés, hypobiote et épibiote, s'influencent réciproquement, la vie de l'un des symbiotes pouvant être parfois écourtée, parfois prolongée ([2]). La période de temps dans laquelle se produisent des modifications morphologiques à l'extérieur des associés est d'ailleurs très variable.

En effet, dans le domaine des greffes végétales, quel que soit le procédé de greffage, la période de temps au bout de laquelle les hybrides font leur apparition peut s'étendre de 3 à 30 ans et même plus ([3]) en sorte que l'expérimentateur est souvent privé de la satisfaction de recueillir le fruit de ses travaux.

Nous décrirons succinctement ici l'aspect d'un hybride végétatif ayant fait son apparition 30 ans après l'opération du greffage.

Après avoir visité au cours de l'été 1927 l'exposition horticole de Paris, nous nous procurions aux Grandes Roseraies du Val de la Loire, à Orléans, la plupart des variétés de rosiers, dont le *Maréchal Niel.*

Pendant l'été de 1928, nous greffâmes sous l'écorce de la partie supérieure d'un *Rosa canina*, servant d'hypobiote, un œil de *Maréchal Niel.* Le plant d'églantier avait un diamètre de 1 cm et une hauteur de 2 m. A la fin du mois d'octobre de la même année la plante greffée fut placée dans les serres de l'Institut Botanique de Cotroceni, le *Maréchal Niel* ne pouvant résister aux gelées de nos rudes hivers.

Nous observâmes au cours du développement ultérieur de la plante, les manifestations morphologiques extérieures suivantes :

L'épibiote *Maréchal Niel* qui avait une hauteur de 15 cm se mit à pousser en longueur, tandis que des épines plus nombreuses et crochues apparaissaient sur sa tige, et que les épines de l'hypobiote étaient moins arquées et devenaient plus espacées à mesure que la tige se développait en épaisseur.

Les feuilles de l'épibiote étaient formées de cinq à sept folioles, de forme elliptique lancéolée, d'un coloris vert pâle accompagné de pourpre produit par le pigment antocyanique. Cette coloration purpurine s'étendait aussi bien sur les jeunes ramifications. Les folioles étaient bordées de dentelures espacées, tandis que le pédoncule principal de la feuille était pourvu de stipules allongées.

Les feuilles de l'hypobiote étaient également composées de cinq à sept folioles de forme plutôt ovale, aux dentelures plus rapprochées et aux stipules, propres au pédoncule principal de la feuille, plus larges et plus courts.

Au printemps de l'année 1929, la tige de l'épibiote *Maréchal Niel* continua à pousser en hauteur et à se ramifier, atteignant le plafond de la serre et s'étendant parallèlement à lui, mais sans fleurir.

En 1930, au printemps suivant, l'épibiote produisit quelques boutons d'une forme conique allongée, dont les pétales, avant l'éclosion d'un vert jaunâtre, devenaient d'un jaune plus foncé au bout de 10-15 jours, quand le bouton s'ouvrit pour prendre la forme d'une rose bien fournie, répandant un parfum très agréable et caractéristique, celui du *Maréchal Niel*.

Les années suivantes la tige principale de l'épibiote continua à pousser en longueur et en grosseur, donnant naissance à des feuilles et des fleurs chaque année plus nombreuses. Le 15 janvier 1959 la tige de l'épibiote avait atteint 8 m de longueur à partir du bourrelet, 25 cm de circonférence à 5 cm au-dessus du bourrelet.

L'hypobiote *Rosa canina*, qui avait au début de l'expérience une écorce verte parsemée d'épines recourbées vers le bas, prit avec le temps une couleur d'un vert jaunâtre, puis d'un vert gris, tandis que ces dernières années, entre 1954 et 1959, la partie grise se crevassait, présentant des excroissances corticales provoquées par le fonctionnement irrégulier de la couche génératrice subéro-phellodermique, laquelle, à son tour, avait été troublée par les attaques d'agents pathogènes. Le diamètre de la tige atteignait vers le milieu 5 cm et le nombre des épines décroissait avec l'âge de la plante.

Dès la deuxième année après l'opération du greffage, des rejets se manifestèrent sur la surface de la tige de l'hypobiote, spécialement à sa base, et même sur les racines. Ils furent supprimés.

En 1952, trois rejets qui avaient fait leur apparition sur les racines de l'hypobiote, tout près de la naissance de la tige, furent épargnés et purent se développer. L'un d'eux fut greffé par œil, toujours avec le *Maréchal Niel*, à une hauteur de 1,70 m, dans le but de remplacer le vieux plant, malade. On permit aux deux autres rejets de pousser et se développer parallèlement à la tige principale de l'hypobiote. Au printemps de l'année 1957, l'un des rejets mesurait 7 m de longueur et 15 mm de diamètre, tandis que l'autre atteignait 4 m de longueur et 12 mm de diamètre; ils prenaient tous deux un aspect sarmenteux pareil à celui du *Maréchal Niel*.

Le premier des deux vit éclore, sur deux de ses ramifications latérales, deux petits boutons qui furent en s'ouvrant d'une nuance rouge et qui répandaient un parfum différent de celui du *Maréchal Niel*.

Au printemps de l'année 1958, on préleva quelques ramifications dans le but de les greffer et de procéder à la multiplication par boutures,

de sorte que trois boutons de fleurs seulement parurent tardivement (le 22 décembre) : l'un sur la branche mesurant 7 m de longueur et deux sur celle mesurant 4 m. La couleur des pétales sur leur partie dorsale était d'un rouge-sang clair.

Le 12 janvier 1959 les boutons de rose commencèrent à s'ouvrir présentant les caractéristiques suivantes :

Le réceptacle floral de forme hémisphérique, aux sépales recourbés tout autour, montrait des pétales légèrement veloutés, d'un rouge foncé sang-de-bœuf. Ils répandaient un fort agréable parfum, complètement différent de celui de la fleur du *Maréchal Niel*. Le 24 janvier 1959, cette nouvelle rose se présentait sous le plus parfait aspect quant à la forme, à la nuance et au parfum.

Les deux symbiotes amenés à vivre en commun par le greffage avaient subi, à une certaine distance au-dessous du niveau de suture du bourrelet, des modifications d'ordre chimique et morphologique qui s'étaient manifestées par l'apparition de branches portant des feuilles et des fleurs différentes de celles des deux associés. Ces manifestations ne s'étaient pas produites immédiatement après l'opération du greffage, mais, comme il résulte de ce que nous venons de relater, elles ne survinrent que 30 ans après le greffage par œil.

Les résultats de cette expérience — que nous nous proposons de continuer — nous mènent aux conclusions suivantes :

1. Des modifications d'ordre morphologique et chimique se sont exercées entre l'épibiote *Maréchal Niel* et l'hypobiote *Rosa canina*; elles se sont manifestées distinctement, 30 ans après un greffage par œil sous l'écorce et à une distance de 2 m en dessous du bourrelet.

2. On peut donc obtenir par le greffage des hybrides végétatifs dont les qualités sont marquées d'un haut intérêt, non seulement du point de vue scientifique, mais économique.

Nous avons donné à cet hybride de greffe, fruit de nos expériences prolongées, le nom de : *La Rose du Centenaire de l'Union des Pays roumains*, « 24 janvier 1859-24 janvier 1959 », en hommage reconnaissant envers les pays d'Europe et les hommes politiques étrangers et roumains qui, en 1859, ont contribué à la réalisation de l'union des Pays roumains.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) C. T. Popescou, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 340 et 470.

(2) C. T. Popescou, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 726; 196, 1933, p. 1433.

(3) L. Daniel, *Études sur la greffe*, 3, 1930, p. 1072-1080.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes des feuilles d'*Holarrhena floribunda *G. Don (Durand et Schinz) : isolement d'un flavonoside identifié à l'isoquercitroside.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **André Foucaud**, présentée par M. René Fabre.

Des feuilles d'*Holarrhena floribunda*, a été séparé à l'état cristallisé un hétéroside flavonique de F 242° répondant à la formule $C_{21}H_{20}O_{12}$. Par hydrolyse acide a été obtenu du glucose et du quercétol (5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavonol). Cet hétéroside paraît identique à l'isoquercitrin.

L'*Holarrhena floribunda* G. Don (Durand et Schinz) (Apocynacées) est un petit arbre d'Afrique occidentale; les écorces sont utilisées pour l'extraction de la conessine douée de propriétés antidysentériques. Les feuilles, peu riches en alcaloïdes, sont employées en médecine populaire comme diurétiques. Dans notre laboratoire en 1950, Mlle Schmit [1] y avait signalé la présence de dérivés flavoniques; ayant reçu de la Côte-d'Ivoire (grâce à M. Roques) un lot important de feuilles sèches, nous avons repris l'étude de cette drogue. Après divers essais (traitement à l'alcool bouillant, lixiviation par l'alcool à 80°, etc.) c'est la technique suivante qui a donné les meilleurs résultats : les feuilles broyées ont été traitées dans un appareil de Soxhlet pendant 4 à 5 h d'abord par du chloroforme afin d'enlever diverses impuretés (chlorophylle, lipides, etc.) puis par de l'acétate d'éthyle à plusieurs reprises (pour favoriser l'extraction des flavonoïdes, ce solvant peut être additionné de 10 % d'alcool à 96°). Par concentration des liqueurs jusqu'à début de trouble on obtient une poudre jaune clair, hygroscopique (rendement en produit brut : environ 2 %) donnant avec l'acide chlorhydrique et le magnésium la réaction de la cyanidine; la coloration rouge obtenue indiquant qu'il s'agit surtout de flavonols. La purification de ce produit brut par suite de la présence de tanins catéchiques, de sucres et de saponine est extrêmement laborieuse; elle peut s'effectuer dans un appareil genre Kumagawa, après lavage au chloroforme et à l'éther, par épuisement prolongé à l'acétate d'éthyle, ou par chromatographie sur colonne de polyamide (Rilsan) et élution par le méthanol.

Le produit obtenu est alors recristallisé dans l'eau bouillante ou l'alcool à 30°. Il se présente sous forme de poudre jaune, cristallisée (aspect d'aiguilles au microscope) sans odeur, ni saveur. Le point de fusion instantané est de 242° (bloc Maquenne) et le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ — 85° (pyridine). Cette substance est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, peu soluble à froid dans l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'eau, soluble dans l'alcool à 96° et surtout dans le méthanol.

Le spectre ultraviolet (effectué sur la solution alcoolique à 1 pour 50 000) montre deux maximums à 260 et 355 mμ, et deux minimums 245 et 285 mμ.

En chromatographie ascendante à 20°, le R_f est de 0,70-0,72 en butanol

acétique, et de 0,52-0,54 avec le mélange alcool isoamylique — éther de pétrole — acide acétique-eau (3-1-3-3) (révélateurs : potasse ou acétate d'urane à 2 %).

Analyse élémentaire : $C_{21}H_{20}O_{12}$, calculé %, C 52,33; H 4,60; trouvé %, C 51,38; H 4,82.

Cette substance présente les réactions colorées des flavonoïdes (coloration jaune avec la potasse, vert foncé avec le perchlorure de fer, jaune avec le réactif citroborique, etc.). Par hydrolyse acide (acide sulfurique normal pendant 4 h au bain-marie) elle donne 62 % de génine insoluble : celle-ci présente les caractères des flavonols (coloration rouge avec le magnésium chlorhydrique, fluorescence jaune vert en lumière ultraviolette); après recristallisation dans l'alcool à 60°, le point de fusion est de 312°, celui du dérivé acétylé : 188-190°. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : $C_{15}H_{10}O_7$, calculé %, C 59,65; H 3,36; trouvé %, C 59,10; H 3,81.

Spectre ultraviolet : maximums 260 et 355 mμ; minimums 245 et 315 mμ. R_f (chromatographie ascendante à 20°, mélange de Partridge) : 0,74.

D'après ces caractères, la génine a été identifiée au quercétol, ou 5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavonol. D'autre part dans la solution aqueuse d'hydrolyse a pu être caractérisé le glucose (après neutralisation par le carbonate de baryum ou l'élimination de l'acide par l'Amberlite IRA 400) à l'aide de la chromatographie sur papier et par l'obtention de l'osazone (cristallisée en branche de genêt, F 230°). Il s'agit donc d'un glucoside de quercétol qui avait été provisoirement dénommé holarrhénoside. Celui-ci ne présentant pas de fluorescence jaune verdâtre en lumière ultraviolette avant hydrolyse, le sucre serait donc fixé en 3 et le flavonoside de l'*Holarrhena* serait le quercétol-3-glucoside, ou isoquercitrin. Grâce au Professeur Wender, ayant pu obtenir un peu de cet hétéroside, nous avons constaté qu'holarrhénoside et isoquercitrin avaient sensiblement le même point de fusion et le même R_f en chromatographie sur papier : ces deux hétérosides paraissent donc identiques.

Au point de vue pharmacologique, ce glucoside est peu toxique (une dose de 1 g/kg par voie sous-cutanée est parfaitement tolérée chez la Souris) il n'a pas d'action marquée sur la cholérèse chez le Rat. Chez le Lapin et à la dose de 0,01 g/kg, il diminue la perméabilité des capillaires (méthode au bleu de trypan [2] le temps de diffusion passe de 2 à 3 mn) et augmente leur résistance [technique par dépression [2], le temps d'apparition des pétéchies est environ doublé] l'activité est légèrement inférieure à celle de la rutine.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Mlle A. SCHMIT, *Thèse Doct. Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1950.

(2) R. PARIS et E. VAIREL, *Annal. pharm. franç.*, 7, 1949, p. 510.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'hétérosides de flavanonols dans l'aubier de différents Prunus.* Note (*) de M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux hétérosides de flavanonols ont été mis en évidence dans l'aubier de différents Prunus. L'un d'eux, dans l'aubier de *Prunus Mahaleb*, est un glucoside de l'aromadendrine.

Actuellement, dix flavanonols (ou hydroxy-3 flavanones) sont connus ([1]) mais un seul hétéroside de flavanonol est décrit : le glucoside-3′ de la taxifoline ([2]).

De tels composés, libres ou conjugués, sont susceptibles de constituer des intermédiaires importants dans la biogénèse des composés flavoniques. Il nous a paru intéressant d'appliquer la méthode de recherches et d'identification des flavanonols que nous avons mise au point ([1]) à la recherche et à l'identification de leurs glucosides.

Il s'agit d'une mise en évidence indirecte en faveur de laquelle nous avons apporté par la suite des arguments solides.

100 g de poudre d'aubier, lavée à l'éther, sont traités par 2 l puis 1 l d'eau bouillante. La solution filtrée, puis réduite sous vide à 200 ml, est lavée trois fois avec 200 ml d'éther pour éliminer les flavanonols libres qui resteraient éventuellement, puis divisée en deux fractions A et B, d'égal volume.

La fraction A est extraite avec 3×100 ml d'éther. Les éthers sont réunis, évaporés; le résidu ne donne pas la réaction des flavanonols.

La fraction B est hydrolysée avec 15 ml d'acide chlorhydrique concentré pur, à l'ébullition, pendant 30 mn. Les flavanonols qui étaient conjugués sont libérés et deviennent extractibles à l'éther. L'éther est évaporé. Le résidu, soumis à la nouvelle réaction spécifique des flavanonols, donne des composés rouges qui, soumis à la chromatographie sur papier, permettent d'identifier la taxifoline et l'aromadendrine.

Nous avons ainsi montré que l'aubier de *Prunus avium*, *Prunus Mahaleb*, *Prunus Armeniaca vulgaris* contient de l'aromadendrine et de la taxifoline sous forme conjuguée; il y avait lieu de penser que de tels composés, hydrolysables en milieu acide, sont des hétérosides, puisque, dans le bois, se trouvent très souvent des hétérosides flavoniques. Une preuve plus directe a été apportée. Nous avons pu caractériser un glucoside de l'aromadendrine dans l'aubier de *Prunus Mahaleb*.

100 g de poudre sont épuisés avec deux fois 1 l d'alcool bouillant. L'alcool est évaporé; le résidu est repris par 200 ml d'eau. La solution est lavée à l'éther, puis concentrée à 50 ml et soumise à la chromatographie de partage sur papier descendante (papier Whatman n° 1, cuves Shandon, feuilles

40 × 40 cm, solvant : H_2O). La solution à analyser est déposée sous forme d'un trait.

Les chromatogrammes, vaporisés avec une solution de $FeCl_3$, montrent plusieurs bandes bien définies dont une de R_f 0,75 (R_f de la taxifoline et de l'aromadendrine : 0,5).

La substance correspondant à cette zone, éluée à l'alcool, présente un spectre ultraviolet avec un maximum à 288 mμ et donne les réactions colorées des flavanonols (couleur rouge avec le magnésium ou le zinc, après addition d'acide chlorhydrique pur).

Si, après élution, la substance est hydrolysée, elle donne du glucose et de l'aromadendrine, identifiés par chromatographie sur papier, dans différents solvants, comparativement à des témoins.

Enfin, nous avons isolé, par chromatographie sur poudre de cellulose une petite quantité de ce glucoside dont la structure est à l'étude.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 971.

(2) H. L. HERGERT et OTTO GOLDSCHMID, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 700.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences,
93, *rue Pasteur, Lyon.*)

AGRONOMIE. — *Sur la diffusion des ions phosphoriques dans les particules du sol, étudiée avec l'aide de* ^{32}P. Note (*) de MM. **Claude Tendille** et **Italo Eynard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La présente Note confirme que la fixation des ions phosphoriques dans le sol est limitée par un phénomène inverse de libération, et réciproquement.

L'emploi d'isotopes a permis à divers auteurs ([1]) de constater que tout transfert d'ions PO_4 vers l'intérieur ou vers l'extérieur des particules du sol est accompagné de déplacements individuels d'ions PO_4 dans la direction opposée. Ce fait suggère que des ions PO_4 antérieurement fixés, c'est-à-dire devenus non diffusibles (ou très lentement diffusibles) peuvent retourner spontanément à l'état diffusible. Les expériences suivantes ont eu pour but de rechercher si la distribution des PO_4 évolue dans le sens d'une fixation ou d'une libération selon que le sol a été récemment enrichi ou appauvri en PO_4, et, d'autre part, si les constatations des auteurs précités peuvent être généralisées.

Technique. — 20 g de terre, ayant subi ou non divers prétraitements, ont été humectés avec 20 ml d'une solution $^{32}PO_4H_3$ sans entraîneur. Les unes ont été maintenues humides à la température du laboratoire, les autres ont été desséchées à l'étuve 38-42°, puis réhumectées et ainsi de suite 4 fois. Les unes et les autres ont été ensuite agitées une demi-heure dans une solution de bicarbonate de soude 0,4 M en présence de charbon décolorant. Après filtration on a dosé : 1° PO_4 en solution par colorimétrie phosphomolybdique; 2° $^{32}PO_4$ resté en solution au moyen d'un compteur à liquide. Un essai séparé a montré que le traitement au bicarbonate de soude ne modifie pas sensiblement la composition isotopique de PO_4 en solution; ce traitement a pour but d'extraire une fraction plus importante du mélange isotopique, ce qui augmente la précision analytique. Le quotient de PO_4 en solution par la fraction en solution de la radioactivité introduite mesure la quantité totale de PO_4 du sol qui s'est mélangée par diffusion, en phase solide et en phase liquide, avec $^{32}PO_4$ ajouté. Ce quotient est appelé PO_4 isotopiquement diluable en un temps donné.

L'étude a d'abord porté sur une terre de limon des plateaux, de pH 5,8, prélevée sur deux parcelles d'un champ d'expériences, dont l'une n'a reçu aucun engrais depuis 1928, et dont l'autre a été enrichie en PO_4 par des apports annuels de superphosphate depuis cette date.

1° *Parcelle sans superphosphate.* — La terre a été additionnée très lentement et en agitant constamment, d'une solution diluée de phosphate calcique, à 20 mg P_2O_5 par litre, de pH 6, conditions qui excluent la précipitation de phosphates calciques. La terre filtrée a retenu les quantités indiquées dans la première colonne du tableau I*a*. $^{32}PO_4H_3$ a été ajouté 24 h après.

D'après ce tableau, l'augmentation de PO_4 isotopiquement diluable — 101,5 ou 56,5 (excès sur le témoin) selon que le sol a subi ou non des alternances de dessiccations et d'humectations — a été inférieure à PO_4

TABLEAU I*a*.

Parcelle sans superphosphate.

	Alternances de dessiccations-humectations.	P_2O_5 apporté par million de terre.	Fraction en solution $HNaCO_3$ de la radioactivité introduite.	P_2O_5 par million de terre	
				en solution $HNaCO_3$.	Isotopiquement dilué.
Terre récemment enrichie en PO_4	Avec	135	0,242	59,7	246,5
	Sans	135	0,41	75,1	183,5
Terre témoin	Avec	0	0,162	23,5	145
	Sans	0	0,154	19,6	127

ajouté (135). Les dessiccations alternant avec des humectations ont permis à $^{32}PO_4$ de diffuser parmi une plus grande fraction de $^{31}PO_4$ antérieurement ajouté, bien qu'elles aient diminué sa fraction extractible (59,7 au lieu de 75,1). Elles ont donc provoqué une extension des échanges de PO_4 à des surfaces (internes) ou à des sites qui portaient déjà des ions PO_4 — d'où l'augmentation de PO_4 isotopiquement diluable — mais qui sont susceptibles d'en retenir davantage — d'où la diminution de la fraction extractible de PO_4 ajouté —.

2° *Parcelle à superphosphate.* — La terre a été appauvrie en PO_4 par un lessivage rapide au moyen de SO_4H_2 0,06 N, puis immédiatement reneutralisée par une quantité d'eau de chaux équivalente aux bases extraites par le traitement acide. Elle a été ensuite soumise aux mêmes traitements que précédemment, ainsi que la même terre non appauvrie en PO_4 (tableau I*b*).

TABLEAU I*b*.

Parcelle à superphosphate.

	Alternances de dessiccations-humectations.	P_2O_5 enlevé par acide dilué, par million.	Fraction en solution $HNaCO_3$ de la radioactivité introduite.	P_2O_5 par million de terre	
				en solution $HNaCO_3$.	Isotopiquement dilué,
Terre témoin	Avec	0	0,235	99,1	421,5
	Sans	0	0,273	91	333
Terre récemment appauvrie.	Avec	186	0,202	74,6	369,5
	Sans	186	0,307	68,3	223

La diminution de PO_4 isotopiquement diluable a été inférieure à la quantité de PO_4 extraite, ce qui implique une libération de PO_4 préexistant. (déficit sur le témoin : 52 ou 110, au lieu de 186 extrait).

En résumé PO_4 récemment ajouté à l'état dissous a évolué partiellement vers une forme peu labile. Après extraction d'une partie de PO_4 ancien-

nement retenu, PO_4 restant a évolué vers une forme plus labile; les deux processus sont favorisés par les dessiccations-humectations.

Étude de sols variés. — Les dessiccations-humectations ont augmenté PO_4 isotopiquement dilué dans tous les sols étudiés (au nombre de 8). En général elles ont favorisé la rétention de $^{32}PO_4$ par la phase solide, ainsi que le passage en solution de $^{31}PO_4$ préexistant, ce qui implique une extension des échanges. (Elles peuvent d'ailleurs diminuer la rétention de $^{32}PO_4$, si elles libèrent une quantité suffisante de $^{31}PO_4$, ce qui est le cas pour un des sols étudiés, — sol calcaire des Antilles —).

Conclusion. — Ces recherches confirment que l'évolution des ions PO_4 dans le sol comporte, comme celle des ions K [2], des passages de formes échangeables à des formes non échangeables (ou de formes rapidement échangeables à des formes lentement échangeables) et réciproquement. Un fait particulièrement démonstratif à cet égard est qu'après une addition de PO_4 soluble, l'augmentation de PO_4 échangeable est inférieure à la quantité de PO_4 ajoutée, mais qu'inversement, après extraction d'une partie de PO_4 préexistant, la diminution de PO_4 échangeable est aussi inférieure à PO_4 extrait.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) G. BARBIER, Mme M. LESAINT et Mlle E. TYSZKIEWICZ, *Ann. Agr.*, 6, 1954, p. 923-959.

(2) C. TENDILLE, J. GRENIER DE RUERE et G. BARBIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 87.

CYTOLOGIE. — *La polyploïdie du noyau végétatif des Radiolaires.* Note (*) de M. **André Hollande** et Mme **Monique Cachon-Enjumet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Collodaires, les Sphærellaires, les Nassellaires et certains Acanthaires possèdent un noyau (noyau primaire) qui ne cesse de s'accroître durant toute la phase végétative, et dont le diamètre devient parfois supérieur à 180 μ. Les aspects que revêt cet organite sont caractéristiques de chaque espèce (ils dépendent, entre autres, du nombre, de la structure et de la position des nucléoles; de la chromaticité des chromosomes; de la présence ou de l'absence de coques siliceuses ou d'axoplaste; de l'épaisseur ou de la structure de la membrane nucléaire, cette dernière étant perforée ou non...), mais ils se modifient graduellement au cours de la croissance du Protiste. Au terme de celle-ci le noyau, d'une façon très générale, apparaît fait d'une substance fondamentale finement granuleuse, éosinophile, au sein de laquelle se distingue un centrosome ou une zone archoplasmique. Des chromosomes (une cinquantaine en moyenne) sidérophiles, longs, relativement épais, pelotonnés par places, rayonnent à partir de ce dernier. Mais bientôt ils perdent toute chromaticité; le noyau primaire devient homogène et, sous sa membrane, débutent les premières mitoses sporogoniques. Le déroulement de ces mitoses, les modalités de la fragmentation du noyau, l'individualisation des différentes énergides dans l'endoplasme, la division accélérée des noyaux secondaires suivie de l'isolement des spores, sont maintenant suffisamment connus (Hollande et Enjumet, 1953) pour que nous n'ayons pas à revenir sur leur description. Un fait cependant est à rectifier.

Nous avons admis jusqu'ici qu'avant toute sporogenèse, le noyau primaire des Radiolaires (nous parlions alors uniquement des Collodaires) si gros soit-il, conserve un nombre de chromosomes égal à celui du noyau des spores. Nous pensions en effet que sa garniture chromosomienne était faite des seuls chromosomes sidérophiles ci-dessus décrits. En réalité ces derniers représentent uniquement les chromosomes nucléoliens. La masse fondamentale, éosinophile, du noyau primaire, en effet, n'est pas de nature nucléoplasmique; elle est constituée d'une infinité de filaments achromatiques ténus, finement granuleux (nous en comptons parfois plus de 300 sur une seule coupe de 6 μ d'épaisseur) qui s'irradient à partir du centre cinétique et qu'il convient d'interpréter comme autant de chromonemata enroulés en spire mineure.

C'est sous cet état de fins chromonemata [Feulgen négatif (1)] que persiste tous les chromosomes sans exception au cours des premières cinèses sporogoniques. Celles-ci, contrairement à ce que nous avions admis antérieurement, s'inscrivent dans un cycle de dépolyploïdisation : le nombre de chromo-

somes en effet ne cesse de décroître au cours de l'individualisation des noyaux secondaires; pour finalement se fixer autour d'une quarantaine ou d'une cinquantaine environ dans le noyau des spores. La ségrégation des génomes achevée, les chromonemata s'épaississent, leurs spires s'élargissent puis se tassent tandis que le chromosome s'enroule en une spirale majeure.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Thalassophysa sanguinolenta Hæckel.

Fig. 1. — Coupe équatoriale d'un noyau végétatif montrant, d'une façon particulièrement nette, les gros cordons nucléoliens groupés en larges expansions périphériques (G × 400).

Fig. 2. — Noyau présporogénétique avec chromosomes à nombreuses chromatides rayonnant. Cordons nucléoliens en voie de lyse (G × 400).

Fig. 3. — Noyau présporogénétique plus âgé, avec chromosomes nucléoliens sidérophiles seuls bien visibles (G × 400).

Fig. 4. — Noyau présporogénétique réduit à la région centrale devenue homogène et achromatique; les nucléoles se sont dissous au sein de l'endoplasme (G × 150).

Fig. 5. — Ségrégation des noyaux secondaires au sein de l'endoplasme (G × 800).

Planche II.

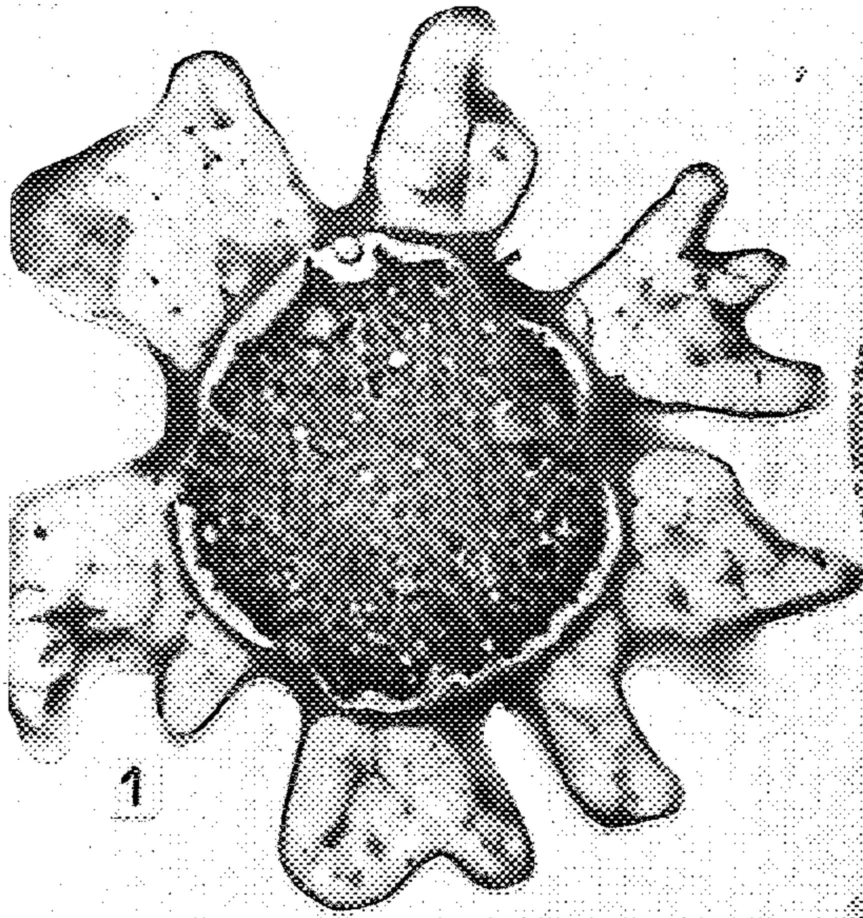
Fig. 1. — *Thalassophysa sanguinolenta* Hæckel. Aspect des chromosomes complxes, fortement grossis (G × 1000).

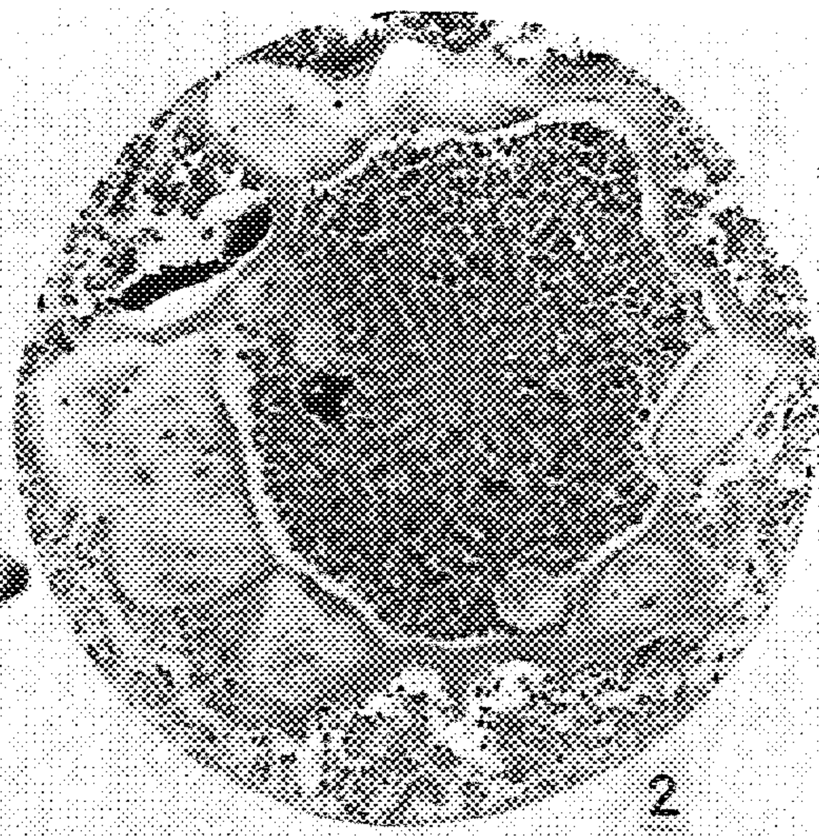
Fig. 2. — *Thalassophysa sanguinolenta.* Chromosomes pyroninophiles au sein d'un cordon nucléolien (G ×   ).

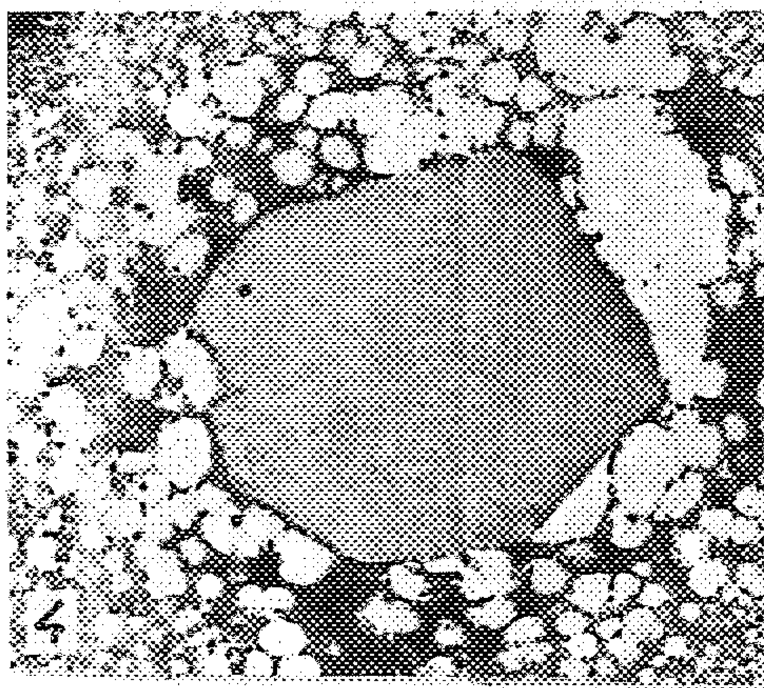
Fig. 3. — *Thalassoxanthium spumidum* nov. sp. — Plage archoplasmique centronucléaire à partir de laquelle s'irradient de très nombreux chromonemata finement granuleux (G × 1000).

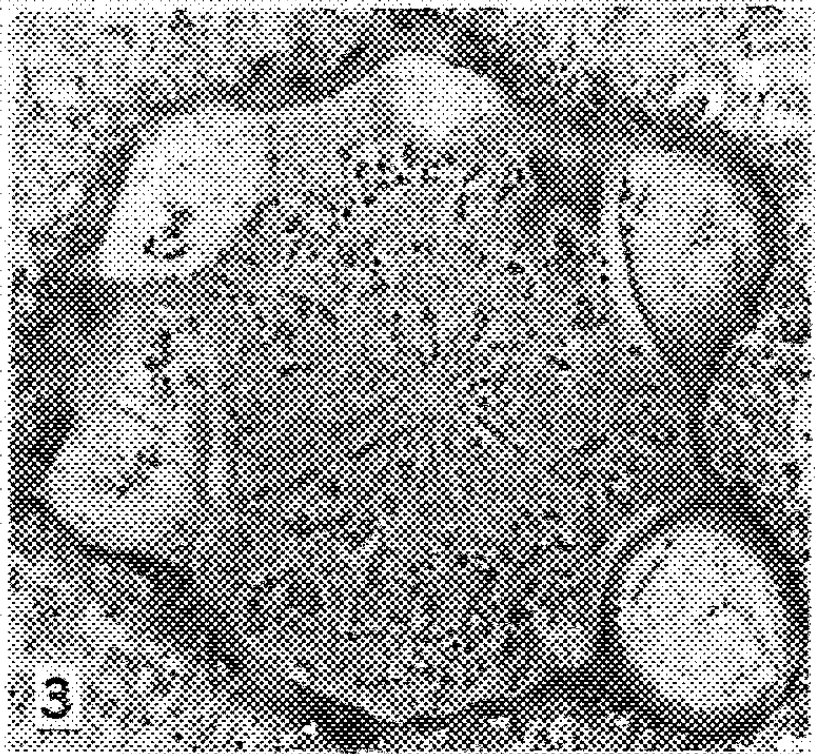
On pouvait penser *a priori* que la polyploïdie du noyau végétatif était la conséquence d'endomitoses successives. Dans une certaine mesure et tout au moins pour les genres *Thalassophysa*, *Thalassoxanthium* et *Bathysphæra*, nous avons pu vérifier cette hypothèse. L'endomitose chez ces Collodaires conduit en effet à la formation de gros chromosomes répartis sans ordre apparent, mais qui, aux stades présporogénétiques (*Thalassophysa*), convergent vers le centre du noyau. Ces chromosomes, sinueux, présentent un reste de spirale majeure; leur autonomie est indivis mais ils sont faits de nombreuses chromatides relativement épaisses et colorables, enroulées en une ortho-spirale lâche. Nous n'observons jamais de gaine commune [2] autour des chromatides d'un même chromosome. Avant toute division du noyau primaire, les chromatides s'étirent et s'amenuisent, leur « relational coiling » disparaît, leur chromaticité s'estompe. Tandis que se déroulent ces processus, les nucléoles se lysent, leurs organisateurs chromosomiques s'en retirent alors tout en s'enrobant d'un mince revêtement pyroninophile. Ce sont ces organisateurs que nous avons désignés sous le nom de chromosomes nucléoliens. Dans une prochaine Communication, nous préciserons leur structure et leur rôle dans l'élaboration des nucléoles.

PLANCHE I.









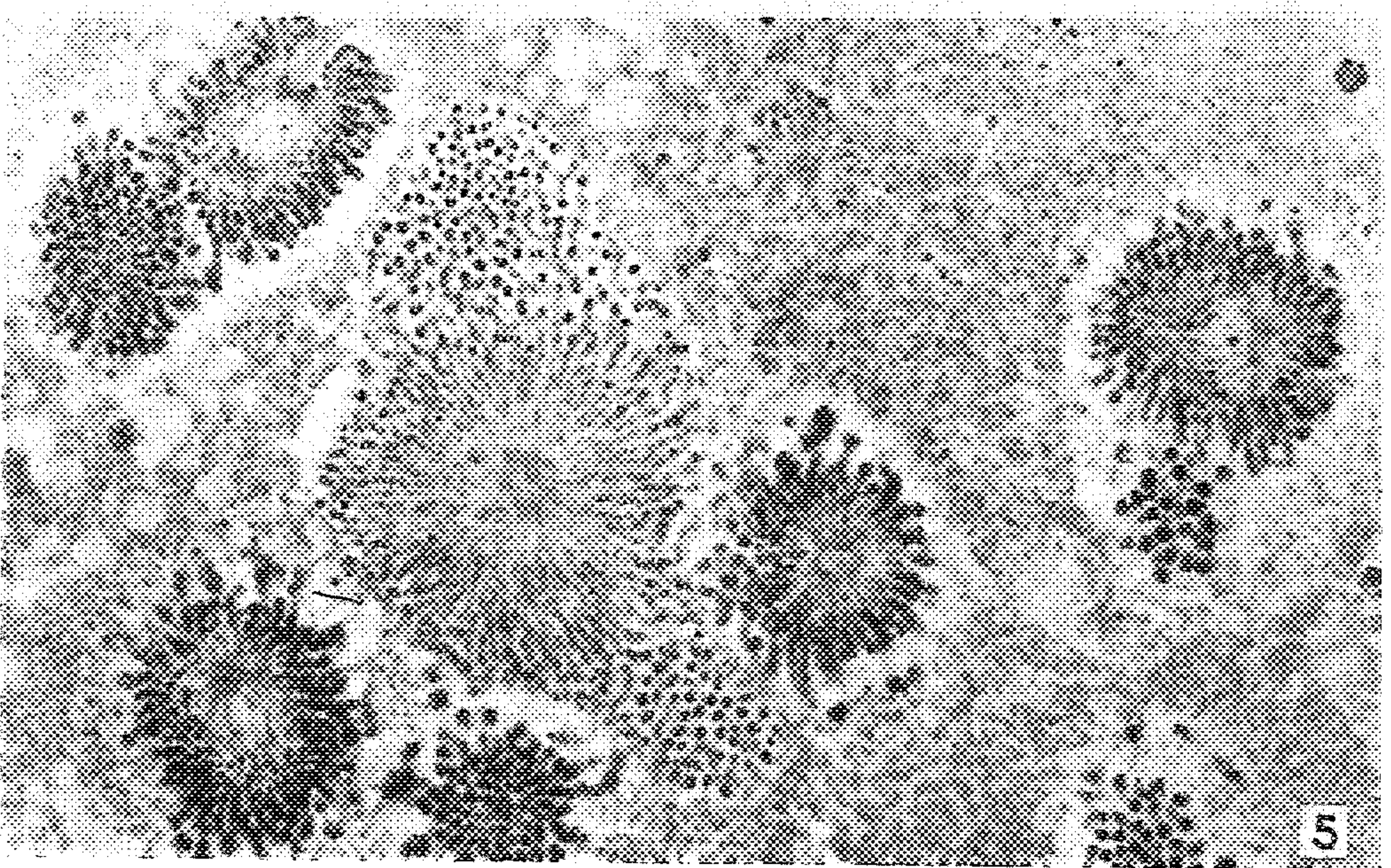
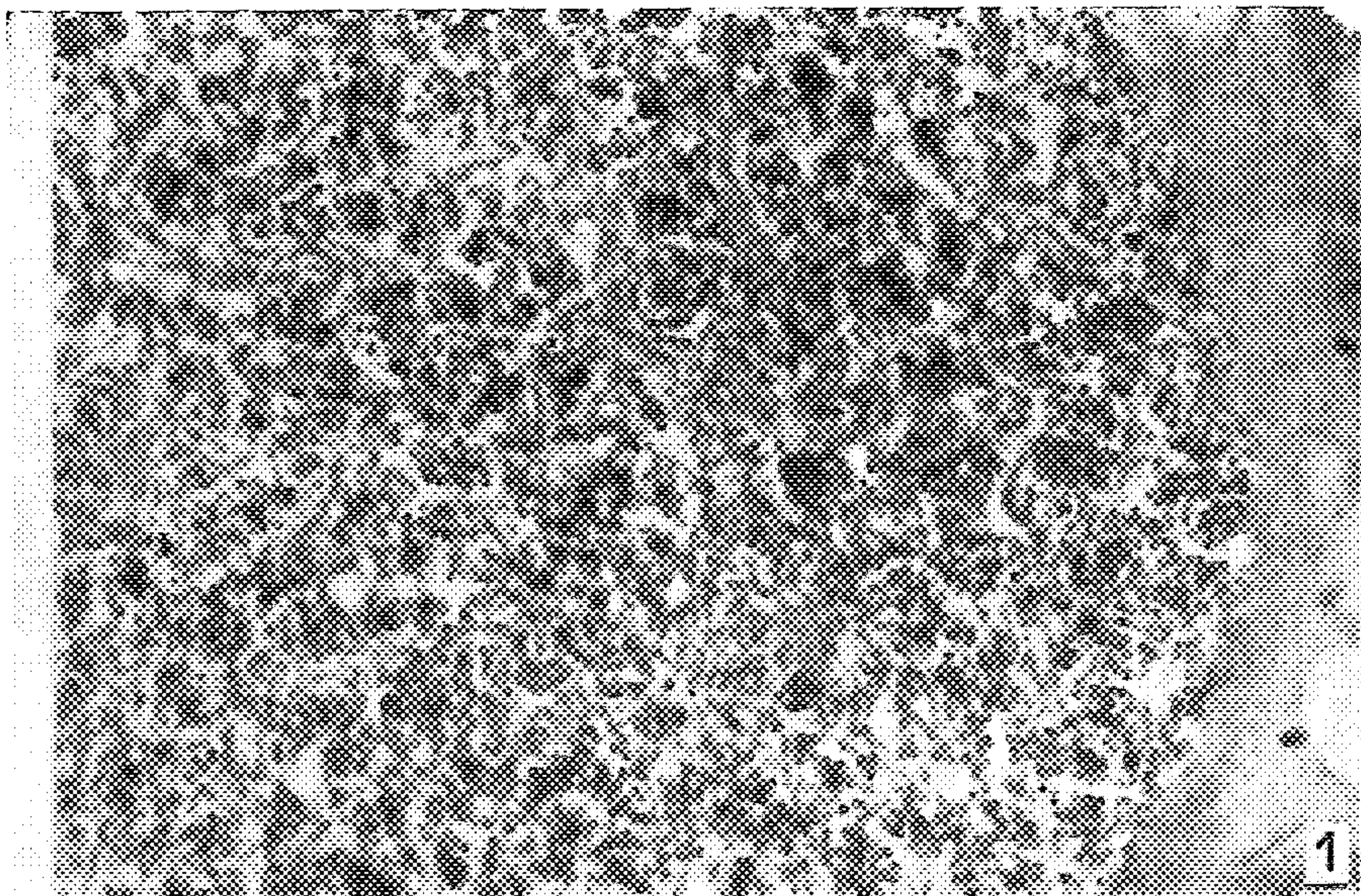
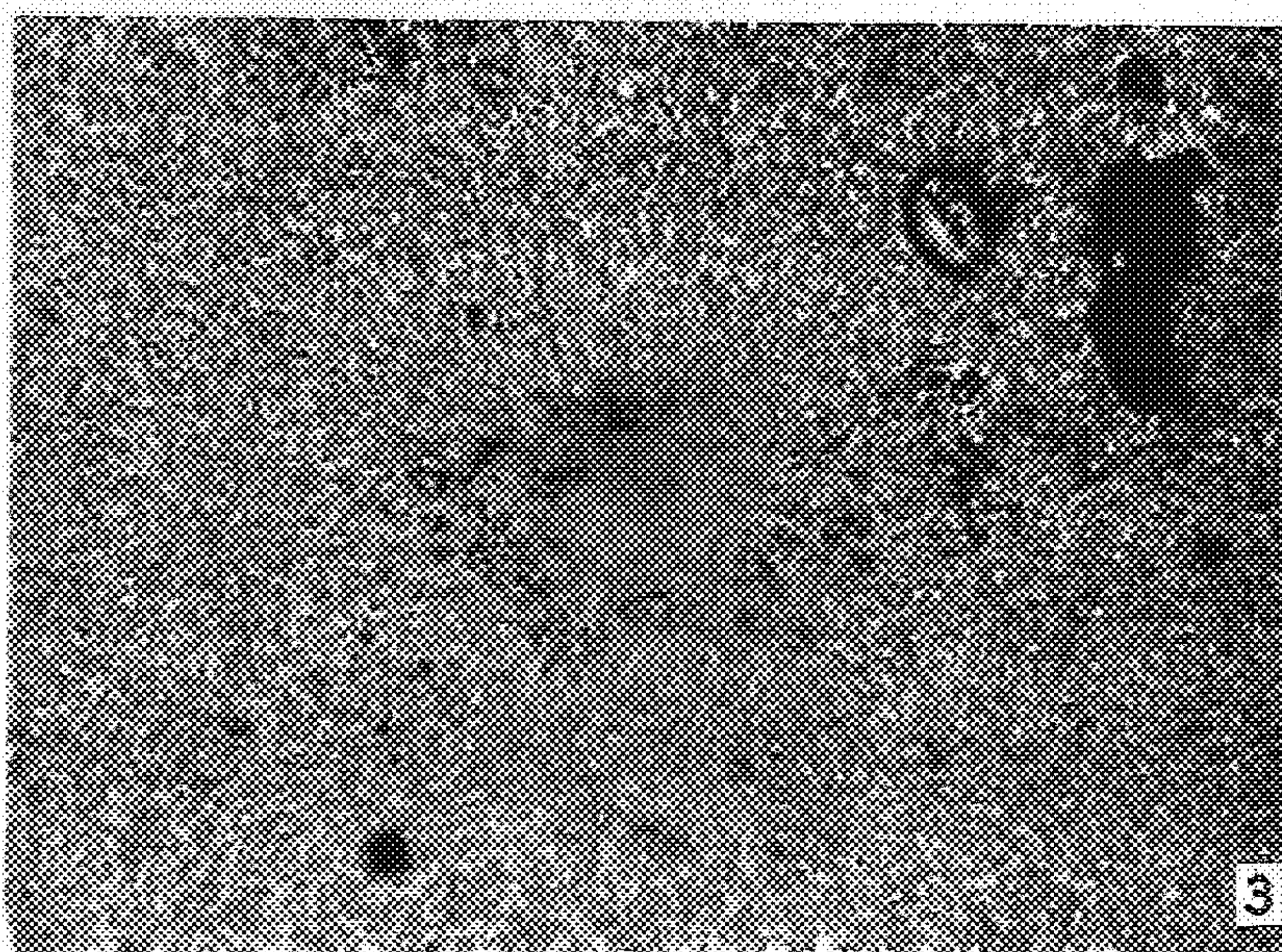


PLANCHE II.







(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) Le noyau primaire des Collodaires et des Sphærellaires, durant toute sa phase trophique, présente une réaction de Feulgen *négative*, même lorsque les chromosomes restent parfaitement individualisés (*Batysphæra*, *Thalassophysa*, etc.). Ce n'est qu'après les premieres mitoses sporogoniques que ces derniers ont de l'affinité pour le réactif de Schiff. La coloration s'intensifie au fur et à mesure que progressent les cinèses et devient maximume dans les noyaux des spores. Nous discuterons ces faits dans un Mémoire en cours d'impression.

(2) Grassé, Hollande et Such ont reconnu la présence d'une telle gaine, dans les chromosomes à double chromatide des *Holomastigotoides* du *Psammotermes*.

(*Laboratoire de Biologie générale et appliquée. Faculté des Sciences, Alger.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action du cortex rénal sur les mucopolyosides plasmatiques.* Note (*) de MM. **François Cottenot** et **Pierre Tanret** (1), présentée par M. Léon Binet.

Bierry et Rathery ont montré que le sucre protidique du sang augmentait de manière notable au cours de l'insuffisance rénale chronique (2) et après néphrectomie bilatérale (3).

Il a donc paru intéressant d'étudier le comportement de la fraction osidique de ce sucre protidique en présence de cortex rénal.

Méthode. — 1 g de cortex rénal est prélevé sur un rat blanc souche Wistar fraîchement sacrifié. Coupé en menus morceaux, il est homogénéisé au Potter pendant 10 mn en présence de 10 ml d'eau distillée.

— 1 ml d'homogénéisat est prélevé et additionné de 1 ml de sérum physiologique (échantillon n° 1);

— 1 ml de sérum humain normal est additionné de 1 ml de sérum physiologique (échantillon n° 2);

— 1 ml de l'homogénéisat est prélevé et additionné de 1 ml de sérum humain normal (échantillon n° 3).

Les trois tubes sont incubés 3 h à 37°.

Puis on effectue le dosage, simultané dans les trois tubes, des aldohexoses des mucopolyosides par la méthode générale de Gurin et Wood, modifiée par Seibert et Atno (4).

On sait que cette méthode comporte une précipitation dans l'alcool absolu des glycoprotéines du milieu, puis leur hydrolyse en milieu sulfurique concentré avec révélation simultanée de leur fraction aldose par le carbazol. Des standards de galactose et des blancs sont étudiés simultanément. La lecture est faite au spectrophotomètre Jean et Constant à λ 540.

Cette méthode nous permet donc de connaître, pour chaque expérience, la concentration, estimée en galactose, des mucopolyosides protéiques de l'échantillon de sérum, de l'échantillon de rein et de l'incubat rein-sérum.

	Échantillons.			
	n° 1.	n° 2.	n° 3.	1 + 2.
1	78	144,4	135	222,4
2	10	77	71	87
3	30	106	100	136
4	22	90	68	112
5	32	129	109	161
6	35	69	75,5	104
7	52	77	97	129
8	19	125	112	144
9	31	118	109	149

Les trois échantillons ayant été traités simultanément, on ne saurait invoquer le rôle perturbateur d'une éventuelle glycolyse, ou celui d'une contamination microbienne.

Si le cortex n'avait aucune action sur les glycoprotéines sériques, la quantité de galactose contenue dans l'échantillon n° 3 devrait être égale, aux erreurs expérimentales près, à la somme des quantités de galactose présentées dans les échantillons n°s 1 et 2. Il n'en est pas ainsi.

On constate donc que dans toutes les expériences la quantité d'aldohexoses, exprimée en galactose trouvée dans l'échantillon n° 3 est inférieure à la somme des quantités trouvées dans les échantillons n°s 1 + 2. Il y a donc, lorsqu'on met en contact du sérum humain et un extrait de cortex rénal, diminution de la quantité totale des mucopolyosides contenus dans les deux fractions.

Mieux encore dans la majorité des expériences la quantité d'aldohexoses trouvée dans l'échantillon n° 3 est inférieure à la quantité contenue dans l'échantillon de sérum seul. Ce qui montre bien que l'extrait de cortex rénal fait disparaître une partie des hexoses contenus dans les mucopolyosides plasmatiques.

D'autres extraits tissulaires éprouvés par cette méthode (foie, poumon) ne jouissent pas de cette propriété.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles Monique Fouqué et Jacqueline Sonolet. Travail subventionné par l'Institut National d'Hygiène.

(2) H. Bierry et F. Rathery, *C. R. Soc. Biol.*, 72, 1920, p. 1590-1591.

(3) H. Bierry, F. Rathery et F. Bordet, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 970.

(4) F. B. Seibert et J. Atno, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 511.

BIOLOGIE. — *Phénotype actuel des canards Pékin traités en 1956 à l'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki Campbell et de leurs descendants.* Note (*) de MM. **Jacques Benoit**, **Pierre Leroy**, Mme **Colette Vendrely** et M. **Roger Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

Les canetons de première et de deuxième générations, issus de canards Pékin injectés d'ADN de Khaki Campbell, ont présenté des phénotypes modifiés, semblables à ceux de leurs parents et grands-parents, de même que des phénotypes intermédiaires et des phénotypes Pékin.

Les injections d'acide désoxyribonucléique (ADN) de Canard Khaki Campbell à des canetons Pékin ont entraîné, chez presque tous nos sujets, outre des changements de teinte du bec [1], des modifications somatiques variées [2] : tête plus fine, cou plus mince que chez le Pékin, plumage lisse et non bouffant, blanc pur et non soufré; pas de « crinière »; corps plus mince et moins dressé; taille plus petite; poids inférieur de 1 kg environ à celui du Pékin. Ces différents traits, ainsi que la pigmentation mélanique du bec des femelles, rapprochent nos sujets du type Khaki, les pattes cependant conservant la couleur jaune orange du Pékin.

Voici l'état actuel des sujets injectés et de leurs descendants :

1° Parmi les injectés F 0, le mâle et les huit femelles qui furent modifiés le restèrent, mais les becs des femelles continuèrent à développer leur pigmentation noire et le plumage, après la mue automnale de 1957, devint partiellement soufré.

2° Des 26 canetons de génération F 1, issus en 1957 des sujets précédents [3], 19 vivent encore. Six d'entre eux ont le type modifié (M) de leurs parents, 4 ont le type Pékin (P), 8 ont un type intermédiaire (I). Un mâle (n° 172) est aberrant, dissymétrique, la moitié gauche du corps étant plus développée et plus massive que la moitié droite. A 4 mois, 6 de nos sujets avaient un plumage blanc pur. Actuellement, tous ont des plumes légèrement soufrées.

3° Les sujets F 0 donnèrent, en 1958, par reproduction pédigree entre eux et avec des femelles Pékin témoins, 180 canetons F 1 dont 150 actuellement vivants présentent les trois types : modifié, intermédiaire et Pékin que précise le tableau ci-joint.

4° Trois mâles et sept femelles F 1 nés en 1957, et cinq femelles Pékin témoins donnèrent, dans les mêmes conditions, en 1958, 208 canetons F 2 dont 163, actuellement vivants, présentent également les trois types précités (*cf.* tableau). Parmi les canetons éclos en 1958, 4 F 1 et 4 F 2 ont actuellement un plumage entièrement blanc.

MM. Jacques Benoit, Pierre Leroy,
Mme Colette Vendrely et M. Roger Vendrely.

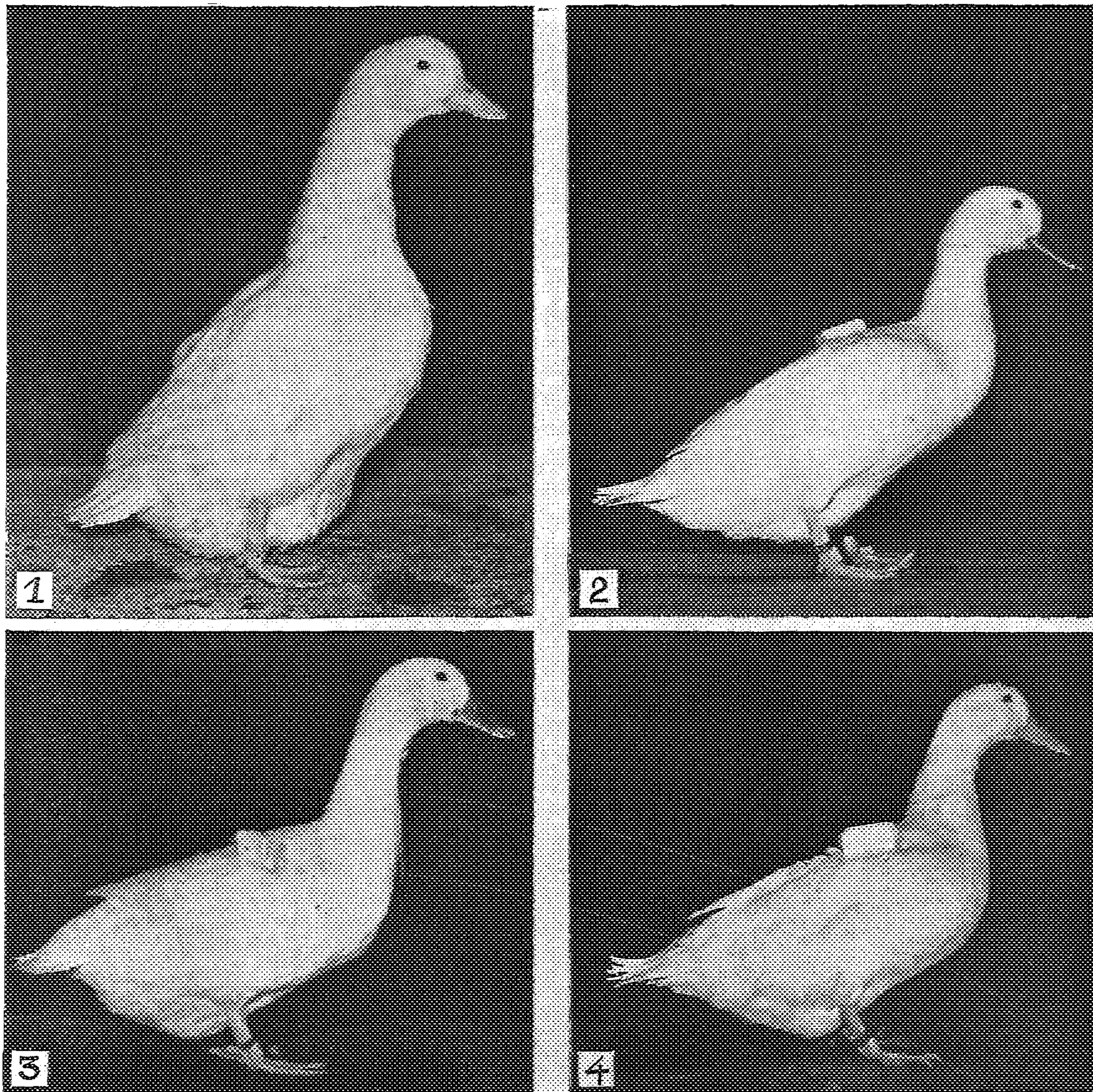


Fig. 1. — ♀ Pékin témoin à 2 ans 7 mois (3 450 g).
Fig. 2. — ♀ F 0 25 à 2 ans 7 mois (2 150 g).
Fig. 3. — ♀ F 1 166 à 1 an 7 mois (2 550 g).
Fig. 4. — ♀ F 2 10 313 à 6 mois (1950 g).
(Noter les pigmentations du bec aux figures 2 et 3.)

♂ N°.	♀ N°.	Souche.	Phénotypes des progéniteurs.	Phénotypes des canetons actuellement vivants. Modifié (♂-♀).	Interm. (♂-♀).	Pékin (♂-♀).
		Nouvelle génération F 1.				
14	.....	F 0 (ADN)	M (Modifié)	.....	.....	.....
	6	»	»	2- 4	2- 2	0
	25	»	»	2- 2	0- 2	0
	5	»	»	1- 0	1- 0	0
	11	»	»	5- 7	0- 2	0
	728	Pékin témoin	P (Pékin)	0	3- 4	6- 1
		Totaux.....................		10-13	6-10	6- 1
18	.....	F 0 (ADN)	P	.....	.....	.....
	4	»	M	0	1- 7	4- 3
	3	»	M	0	3- 2	2- 3
	17	»	P	0	0	5- 5
	23	»	M	0	1- 3	0
	724	Pékin témoin	P	0	0	14- 9
	57-69	»	P	0	0	16-26
		Totaux.....................		0	5-12	41-46
		Génération F 2.				
172	.....	F 1	Asymétr.	.....	.....	.....
	164	»	M	1- 1	1- 0	0
	735	Pékin témoin	P	0	0	5-5
160	.....	F 1	I (Interm.)	.....	.....	.....
	163	»	M	3- 0	0	0
	167	»	M	5- 8	3- 4	0
	176	»	I	1- 0	10- 4	0
	732	Pékin témoin	P	0	3- 5	8- 7
	0518	»	P	0	3- 8	9- 5
179	.....	F 1	I	.....	.....	.....
	161	»	M	1- 1	6- 3	0
	175	»	I	0	8- 7	0
	177	»	I	0	0- 2	4- 4
	0519	Pékin témoin	P	0	2- 3	6- 7
	0521	»	P	0	1- 2	2- 5
		Totaux.....................		11-10	37-38	34-33
		Totaux généraux.............		44	108	161
		Témoins.				
2 ♂ × 10 ♀		Pékin témoin	P	0	0	112-125

Les divers croisements réalisés ont donc donné les phénotypes

$$
\begin{array}{ll}
M \times M \rightarrow & M - I, \\
M \times P \rightarrow & I - P, \\
I \times M \rightarrow & M - I, \\
I \times I \rightarrow & \begin{cases} M - I, \\ I - P, \end{cases} \\
I \times P \rightarrow & I - P, \\
P \times M \rightarrow & I - P, \\
P \times P \rightarrow & P.
\end{array}
$$

5° Les sujets F 0, F 1 et F 2 modifiés sont phénotypiquement semblables entre eux, comme le montrent les photographies 2, 3 et 4 ci-jointes.

6° 18 sujets Pékin témoins des F 0, actuellement vivants dans notre ferme expérimentale et 291 Pékin issus de ces témoins en 1957 et 1958 ont conservé depuis lors le phénotype Pékin.

Un Mémoire détaillé est en préparation. Il permettra de développer les renseignements succincts exposés dans cette Note et dans les Notes précédentes et apportera, avec les précisions utiles concernant l'origine des animaux modifiés et de leurs témoins, les données statistiques indispensables à la justification de nos résultats.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2519.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320.

(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1049.

(*Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette et Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris; Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire sur l'influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur la mue de l'Oxyrhynque* Pisa tetraodon *(Pennant)*. Note (*) de Mme **Geneviève Vernet-Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

On sait que les Oxyrhynques, contrairement aux Brachyrhynques, ne muent plus après avoir effectué leur mue de puberté. Carlisle [1] a observé que l'arrêt de la mue, tant chez les Brachyrhynques ayant atteint dans la nature leur taille maximale que chez les Oxyrhynques pubères, devait être le résultat d'une régression physiologique de la glande de mue. La glande X des pédoncules oculaires sécrétant une hormone inhibitrice de la mue, on pouvait supposer que la régression de la glande de mue résultait d'une hypersécrétion de la glande X. C'est ce qu'a montré Carlisle chez le Brachyrhynque *Carcinus mænas* L.; chez les Crabes de taille maximale, il a noté que la teneur en hormone de la glande X était beaucoup plus élevée, et que l'ablation des pédoncules oculaires, ou de la glande X, déclenchait une mue supplémentaire. Au contraire, chez l'Oxyrhynque *Maïa squinado* (Rondelet), toujours d'après Carlisle, la teneur en hormone de la glande X ne changeait pratiquement pas, bien que la glande de mue régressât considérablement après la mue de puberté; cet auteur en conclut que chez cet Oxyrhynque, contrairement à ce qu'il avait observé chez *Carcinus mænas*, la régression physiologique de la glande de mue ne dépendait aucunement de la glande X.

Nous avons abordé différemment le problème de l'arrêt de la mue chez les Oxyrhynques pubères en pratiquant l'ablation des pédoncules oculaires sur des spécimens de *Pisa tetraodon* (Pennant).

Nous avons choisi *Pisa tetraodon* en raison de sa relative abondance dans les environs de Monaco. De plus, sa Biologie nous était connue, et nous avions pu vérifier dans un travail antérieur que la mue de puberté était la dernière [2].

Dans les expériences qui suivent, nous avons pratiqué l'ablation des deux pédoncules oculaires à trois jours d'intervalle; aucune précaution particulière n'a été prise et la mortalité a été pratiquement nulle bien que l'opération ait été rendue délicate par suite de la position enfoncée de l'œil dans l'orbite. La mortalité a été, au contraire, très importante au moment des mues.

Ablation chez les animaux pubères. — Cette expérience a été poursuivie pendant plusieurs années consécutives sur des animaux mâles et femelles. Les animaux ont été conservés pendant plusieurs mois en élevage jusqu'à leur mort. Nous leur avions enlevé une patte locomotrice afin de pouvoir observer la formation éventuelle d'un bourgeon (c'est un moyen

commode de vérifier si une mue se prépare). Aucun animal n'a mué, et aucun bourgeon ne s'est formé. Nous avons disséqué les animaux après leur mort et avons constaté que la mue ne s'était jamais préparée.

ABLATION CHEZ LES ANIMAUX NON PUBÈRES. — *Mâles.* — Quel que soit l'intervalle de temps qui sépare l'ablation des pédoncules oculaires de la mue, le mâle effectue sa mue de puberté, soit à la première mue, soit à l'une des suivantes, mais la mue de puberté n'est plus la dernière. L'animal prépare une autre mue et tente de muer à nouveau. Aucun animal n'a survécu à cette mue supplémentaire, et même n'a pu se dégager entièrement de sa carapace. Il nous a donc été impossible de vérifier si les caractères sexuels externes avaient été modifiés.

Femelles. — Deux cas sont à distinguer :

— *Quand l'opération a été pratiquée dans les quelques jours qui précèdent la mue de puberté*, les femelles, comme les mâles, effectuent cette mue et préparent une mue supplémentaire. Elles sont mortes en essayant de muer.

— *Quand la mue de puberté ne suit pas immédiatement l'ablation des pédoncules oculaires*, l'animal effectue plusieurs mues successives mais conserve l'aspect prépubère; néanmoins l'abdomen se décroche (ce décrochage ne s'effectue habituellement chez *Pisa tetraodon* qu'à la mue de puberté). Les animaux ont gardé l'aspect prépubère jusqu'à leur mort, survenue parfois après quatre ou cinq mues. Ils étaient alors arrivés à la fin de la période à laquelle les femelles effectuent leur mue de puberté. Le fait que les caractères de la puberté ne soient jamais apparus semble prouver une influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur la puberté des femelles de *Pisa tetraodon*. Rappelons que cette action des massifs glandulaires du pédoncule oculaire, et en particulier de la glande X, sur la puberté des femelles avaient déjà été observée chez les Brachyrhynques ([3]).

Des recherches en cours nous permettront d'approfondir l'influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur les caractères sexuels externes des femelles d'Oxyrhynques.

Nos résultats sont donc différents de ceux qui avaient été obtenus par Carlisle en pratiquant des dosages d'hormones sur *Maïa squinado*; il existe chez les Oxyrhynques, comme chez les Brachyrhynques, une relation entre la glande X et la glande de mue; l'ablation des pédoncules oculaires pratiquée chez *Pisa tetraodon* avant la mue de puberté a pour conséquence la continuation du cycle de la mue; pratiquée après, elle est sans aucun effet. L'expérience nous a montré qu'il suffisait d'un délai de quelques jours entre l'ablation des pédoncules oculaires et la mue de puberté, pour que celle-ci ne soit pas la dernière; cela confirme donc les résultats trouvés par Échalier ([4]) et par Carlisle ([1]) sur *Carcinus mænas* concernant le rôle inhibiteur joué par une hormone de la glande X sur la glande de mue. Dans le cas des Oxyrhynques, cette hormone aurait le pouvoir, au moment de la puberté, de faire régresser la glande de mue, entraînant ainsi l'arrêt

définitif de la mue. Le problème de la suppression du cycle de la mue après la puberté dans ce groupe de Décapodes se trouve, de ce fait, partiellement éclairci.

D'autres expériences sont en cours, ainsi que l'étude cytologique des cycles sécréteurs des deux massifs glandulaires au moment de la puberté.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) D. B. Carlisle, *J. Mar. Biol. Ass.*, 36, 1957, p. 291-307.
(2) G. Vernet-Cornubert, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, n° 1113, 1958.
(3) G. Cornubert, N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1405.
(4) G. Échalier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 523.

(*Laboratoires du Musée Océanographique de Monaco.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Pédoncules oculaires, glande de mue et appareil génital chez* Carcinus mænas *L.* Note (*) de Mlle **Noëlle Demeusy**, transmise par Louis Fage.

Il est maintenant établi que les formations endocrines du pédoncule oculaire des ♀ de Crustacés adultes exercent une action inhibitrice sur le développement et la maturation des ovaires. Au cours de nos précédentes recherches, nous avons montré que cet effet pouvait s'étendre, dans le cas du Crabe *Carcinus mænas* L., aux ♀ et aux ♂ juvéniles ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Or, d'après les travaux de Arvy, Échalier et Gabe ([5]), il apparaît que la glande de mue de ce Crabe intervient également, avant la maturité sexuelle, dans le développement des gonades. Son ablation entraînerait un retard considérable de l'évolution génitale ♂ et ♀ et empêcherait la maturation des gamètes.

Nous nous sommes alors demandé, ainsi que Knowles et Carlisle ([6]), si en l'absence de l'organe Y l'ablation des pédoncules oculaires s'accompagnait toujours des mêmes phénomènes, autrement dit, si l'action hormonale des pédoncules oculaires sur les gonades nécessitait la présence de la glande de mue.

C'est la raison pour laquelle nous avons pratiqué à Roscoff en juillet 1957, diverses séries d'ablations sur de jeunes crabes impubères des deux sexes. 149 *Carcinus* ont été privés bilatéralement de leurs organes Y. La moitié de ce lot a subi ensuite l'ablation des pédoncules oculaires. On disposait à la même époque d'un lot d'animaux sans pédoncules et d'un lot de témoins. L'élevage a été arrêté le 17 octobre.

Résultats. — Nous ne mentionnerons ici que les résultats principaux, un compte rendu détaillé de l'expérience devant paraître ultérieurement.

1° Les témoins ont mué normalement et ont atteint la taille de 21 mm. Leurs organes génitaux sont comparables à ceux des crabes de même taille prélevés dans la nature. Cependant, il est arrivé que certains individus, peu nombreux d'ailleurs, n'aient pas mué. Leurs organes génitaux sont alors hypertrophiés par rapport à ceux des crabes de même taille prélevés dans la nature et sont parfois même plus développés que ceux des témoins de même âge qui ont mué. Chez les ♂, on peut observer des spermatophores.

2° Les individus énucléés se sont comportés comme dans nos précédentes expériences. Ceux qui n'ont pas mué présentent une maturation génitale avancée, une hypertrophie des canaux déférents et de la glande androgène chez les ♂, ceux qui ont mué sont comparables aux témoins normaux. Toutefois, certains ont mué et ont aussi développé rapidement leur gonade : une ponte a été observée.

3° Les individus sans pédoncules oculaires et sans organes Y n'ont pas

mué. Ils ont des organes génitaux hypertrophiés, des œufs dans les ovaires de certaines ♀.

4° Parmi les individus sans organes Y, quelques mues se sont produites, conséquences d'ablations incomplètes. Chez les animaux restés 2 mois à 2 mois et demi sans muer et dont l'histologie prouve un blocage en C^4, les tractus génitaux, la glande androgène et les testicules sont hypertrophiés chez les ♂, les ovaires sont en vitellogénèse chez certaines ♀.

Discussion. Interprétation. — *L'ablation des yeux* provoquant dans la majorité des cas, soit la mue accélérée, soit un développement génital anticipé, laisse pressentir au niveau des pédoncules oculaires l'existence d'un certain antagonisme entre leur effet gonadotrope et leur action sur la mue. Nous avions déjà signalé la prédominance d'un des phénomènes sur l'autre chez les ♀ prépubères et adultes opérées ([7]). Ajoutons que l'observation courante d'un allongement de la durée d'intermue chez les ♀ de Crustacés en incubation vient également appuyer cette hypothèse de l'inhibition d'un des phénomènes aux dépens de l'autre.

Les animaux opérés des organes Y nous conduisent à des constatations très curieuses et fort inattendues, en ce sens qu'elles diffèrent entièrement de celles faites par Arvy, Échalier et Gabe ([8]). Alors que d'après ces auteurs la présence de l'organe Y est nécessaire à la maturation des gonades chez les individus opérés à l'état impubère, nous obtenons une vitellogénèse très nette et un développement intense des testicules accompagné de leur maturation.

Nos observations apparaissent ainsi en nette contradiction avec celles des auteurs précédents. Or, il n'y a aucune raison pour mettre en doute les résultats obtenus par ces auteurs. Aussi avons-nous songé à des opérations défectueuses de notre part. Bien qu'évidemment l'extirpation totale ne puisse être rigoureusement garantie, il semble néanmoins peu probable qu'une quantité de tissu, suffisante pour induire un développement génital normal, ait été laissée dans chacun des survivants. D'ailleurs, nous remarquerons que le développement génital des opérés n'est pas normal mais plus avancé que celui des témoins.

Il se pourrait alors que la durée de notre expérience fût en cause, le délai de 2 mois et demi étant trop court pour nous permettre de juger de la réussite des ablations. Or, Échalier lui-même estime que ce délai est suffisant [([9]), p. 44]. De plus, nos opérés sont tous bloqués en C^4. Il reste à envisager le fait que nos ablations aient pu léser ou détruire quelque autre organe ou filet nerveux voisin de la glande de mue, et en relation avec l'activité des gonades.

Aussi nous a-t-il semblé que les faits relatés dans cette Note méritaient d'être pris en considération. Il n'est d'ailleurs pas impossible qu'après cette maturation précoce observée chez les opérés, il se produise dans la gonade des phénomènes dégénératifs, visibles un an après l'opération et signalés par les auteurs précédents. Certaines de nos coupes histologiques

permettraient en effet d'émettre une telle hypothèse : des ovaires d'individus juvéniles opérés présentent en bordure, une ou plusieurs rangées d'œufs bien formés, remplis de vitellus et offrent en même temps une région centrale en voie de dégénérescence.

Ce comportement génital chez les crabes privés d'organes Y se rapproche de celui des témoins non opérés qui, pour une raison inconnue, n'ont pas mué au cours de l'expérience et viendrait ainsi appuyer l'hypothèse d'une certaine compétition entre le phénomène de la mue et la maturation génitale.

Les crabes opérés simultanément des pédoncules oculaires et des organes Y confirment les résultats déjà connus en ce qui concerne la mue ([9]). Quant au retentissement de cette double opération sur l'état des organes génitaux, il est évident qu'il ne peut être intéressant à étudier que lorsque l'absence des seuls organes Y se traduit par une dégénérescence des gonades. Il semble donc ici nécessaire de pouvoir conserver les individus opérés assez longtemps. Chez nos sujets en expérience, l'hypertrophie et la maturation observées peuvent être dues aussi bien à l'absence d'organes Y qu'à l'absence de pédoncules oculaires.

Sans vouloir mettre en cause les résultats antérieurs, les faits exposés dans cette Note permettent de juger de la complexité du problème des interactions entre formations endocrines des pédoncules oculaires et glande de mue chez les Crustacés. Une étude précise du cycle vital de ces organes, plus spécialement en rapport avec le cycle d'intermue du sujet et sa maturation génitale ne manquerait certainement pas d'y apporter d'intéressants éclaircissements.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1224.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 974.

(3) *Arch. Zool. exp. gén.*, 95, fasc. 3, 1958, p. 253-492.

(4) N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1104.

(5) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1853.

(6) *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 396-473.

(7) N. Demeusy et R. Lenel, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 156.

(8) *Ann. Sc. nat. Zool. Biol. an.*, 18, fasc. 2, 1956, p. 263-267.

(9) Thèse dactylographiée.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Données nouvelles sur la fécondation* in vitro *de l'œuf de la Lapine et de la Brebis.* Note (*) de MM. **Louis Dauzier** et **Charles Thibault** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La découverte d'Austin [2] et Chang [3] d'une maturation (« capacitation ») des spermatozoïdes dans les voies génitales femelles, indispensable pour que puisse s'accomplir la fécondation, explique les échecs enregistrés au cours des tentatives de fécondation *in vitro* de l'œuf de la Lapine avec du sperme frais et montre l'erreur de ceux qui ont cru observer la pénétration des spermatozoïdes *in vitro* dans ces conditions, tel que récemment encore Petrov [4].

En utilisant du sperme mûr (« capacité ») nous avions réussi à féconder *in vitro* l'œuf de la Lapine [Dauzier, Thibault et Wintenberger [5], Dauzier et Thibault [6]]. Cependant Austin et Chang (communication personnelle) n'ont pu reproduire nos résultats, ce qui a conduit Austin et Bishop [7] à porter un jugement sévère sur leur valeur.

Nous avons depuis, en utilisant du sperme mûr obtenu 416 œufs fécondés *in vitro* dont nous publierons prochainement l'analyse détaillée, confirmant ainsi la nécessité de la maturation et la possibilité d'obtenir *in vitro* la fécondation.

Il nous a été également possible de féconder dans les mêmes conditions l'œuf de Brebis.

Voici quelques détails sur nos résultats :

Les œufs ont été fixés de 2 à 5 h après l'addition du sperme au milieu de culture de manière à ce que soient aisément reconnaissables les critères de la fécondation : émission du deuxième globule polaire, présence des pronuclei à structure caractéristique, existence de la pièce intermédiaire et fréquemment du spermaster, présence, chez la Lapine, de spermatozoïdes surnuméraires dans l'espace périvitellin.

a. Lapine. — En plaçant des spermatozoïdes recueillis par perfusion des cornes et des trompes, 12 h après l'accouplement au voisinage d'œufs vierges dans les tubes de culture nous avons obtenu 217 fécondations sur 1587 œufs utilisés, soit environ 14 % de fécondation. Ces œufs fécondés appartenaient à 57 pontes sur un total de 208. Le pourcentage de ponte ayant montré des fécondations, s'élève donc à 28 %.

Dans ces expériences la durée de conservation *in vitro* des spermatozoïdes entre la perfusion et la mise au contact des œufs est comprise entre 5 et 15 mn.

Si l'on prolonge le temps de conservation, à 37,5°C, dans du liquide de Locke, des spermatozoïdes jusqu'à 90 mn, la proportion d'œufs fécondés est sensiblement la même : 11 œufs sur 71, soit 15,5 %.

Ces valeurs restent voisines si on introduit des spermatozoïdes mûrs

dans des trompes contenant des œufs vierges, trompes laissées en survie à 38°C dans du liquide de Locke oxygéné, 33 œufs sur 279, soit 12 % (27 % des pontes ayant des œufs fécondés).

Si au contraire on prélève les spermatozoïdes par pipetage dans les cornes d'une lapine anesthésiée et qu'on les place immédiatement au voisinage des œufs en culture, on obtient 30 % de fécondation (28 œufs sur 91) et 72 % des pontes ont des œufs fécondés.

Ces chiffres plus élevés laissent supposer qu'outre la « capacitation », un facteur tubaire présent dans l'animal vivant est nécessaire à la fécondation car l'analyse d'expériences de retransplantation d'ovocytes, de spermatozoïdes ou de leur mélange *in vivo* nous a montré qu'il ne s'agit ni d'une « décapacitation », ni de l'effet toxique de la dilution sur le spermatozoïde.

b. Brebis. — 41 œufs provenant de 7 brebis ont été placés avec du sperme frais; il n'y a eu aucune fécondation.

78 œufs provenant de 38 brebis placés avec du sperme obtenu par perfusion du col ou des cornes de 12 à 24 h après l'accouplement ont permis d'obtenir quatre œufs fécondés. Ces œufs se trouvant, soit au stade de la pénétration avec émission du 2e G. P., soit au stade à deux pronuclei plus ou moins avancé, 2 h 15 mn, 4 h et 5 h 10 mn après l'insémination *in vitro*, stades normaux pour ces délais (Thibault, 1959) ([8]).

Ainsi, comme avec l'œuf de Lapine, la fécondation *in vitro* de l'œuf de Brebis n'est possible qu'en utilisant du sperme mûr et le pourcentage de fécondation reste également faible.

(*) Séance du 27 avril 1959.
([1]) Avec la collaboration technique de Mlles Éliane Goussopoulos et Lise Martinet.
([2]) C. R. Austin, *Austral. J. Sc. Res.*, 4, 1951, p. 581.
([3]) M. C. Chang, *Nature*, 168, 1951, p. 597.
([4]) G. N. Petrov, *Arch. Anat. Histol. Embryol. U. R. S. S.*, 35, 1958, p. 88-91.
([5]) L. Dauzier, C. Thibault et S. Wintenberger, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 844.
([6]) L. Dauzier et C. Thibault, III*d* *Int. Cong. Anim. Reprod.*, Cambridge, 1956.
([7]) C. R. Austin et M. W. H. Bishop, *Biol. Rev.*, 32, 1957, p. 296-349.
([8]) C. Thibault, *Ann. Zootech.*, 1959 (sous presse).

(*Station de Recherches de Physiologie animale, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'action stimulante des venins des Serpents* Vipera, Naja, Bitis, Echis *sur la croissance des fibres médullaires de l'embryon de Poulet* in vitro. Note (*) de M. **Raoul Michel May** et Mlle **Jacqueline Guimard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En 1956 R. Levi-Montalcini et S. Cohen (1) ont découvert dans les venins des Serpents américains *Agkistrodon piscivorus* et *Crotalus adamanteus* l'existence d'un facteur stimulant la croissance de fibres nerveuses de ganglions sympathiques d'embryons de Poulets cultivés en goutte pendante.

Nous avons étudié l'action de quatre autres venins de Serpents de l'Ancien Monde, fournis par le Docteur Boquet : *Vipera aspis*, *Naja naja*, *Bitis gabonica*, *Echis carinatus*.

La moelle d'embryons de Poulet de 8 jours, disséquée et séparée de ses méninges, est découpée en fragments d'environ 1 mm de côté, d'après la méthode de May et Thillard (2). Ces fragments sont cultivés en goutte pendante dans un milieu composé d'une goutte de plasma de Poule, une goutte de liquide de Ringer, et une goutte de solution de venin. Cette dernière est remplacée par une goutte de suc embryonnaire du même embryon pour les témoins.

Après 24 h d'incubation à 38° l'intensité de croissance des fibres médullaires est départagée en quatre groupes d'après l'intensité des fibres nerveuses autour de l'explant [May et Thillard (2)] : 0, croissance nulle; 1, croissance très légère caractérisée par quelques fibres seulement; 2, croissance moyenne, avec des fibres courtes sur toute la périphérie de l'explant; 3, croissance forte, maximale, caractérisée par des fibres nombreuses et longues sur toute la périphérie de l'explant.

Nos résultats sont résumés dans le tableau. Il en ressort qu'à des concentrations particulières, très faibles (1 à 5 μg/ml pour *Vipera*, 1 à 5μ g/ml pour *Naja*, 1/10 μg/ml à 5 μg/ml pour *Bitis*, 1/10 μg/ml à 1 μg/ml pour *Echis*) les venins de ces Serpents ne paraissent pas toxiques et stimulent la croissance des fibres médullaires.

Mais la stimulation du venin de *Vipera* est insignifiante comparativement à celle des venins des trois autres Serpents. Ceux-ci peuvent parfaitement remplacer le suc embryonnaire comme stimulants de la croissance des fibres médullaires.

Pourtant l'examen des fibres exposées aux venins de *Bitis* et surtout de *Naja* montrent qu'à un taux de 5 μg/ml elles possèdent des grumeaux et des granulations sous-apicaux pour *Bitis*, tout le long des fibres pour *Naja*. De plus, avec ces deux venins les fibres médullaires commencent à dégénérer moins de 24 h après la mise en culture. Tout ceci indique une action pathogène de type « neurotrope ».

Le venin d'*Echis* est celui des quatre venins qui, tout en assurant la plus forte croissance, altère le moins les fibres nerveuses.

A une même concentration, mais avec du plasma dialysé, le venin d'*Echis* stimule encore la croissance des fibres médullaires mais de façon moins efficace. Enfin des essais faits en plaçant les fragments médullaires dans

Croissance des fibres médullaires aux diverses concentrations de venins, comparée aux témoins.

	Nombre total de fragments.	Échelle de croissance.							
		0		1		2		3	
		nombre.	(%).	nombre.	(%).	nombre.	(%).	nombre.	(%).
Plasma entier + suc embryonnaire....	290	32	11	91	32	115	39	52	18
Plasma entier seul........	100	32	32	48	48	18	18	2	2
Plasma entier + venin de *Vipera aspis* :									
1 μg/ml.............	93	28	30	42	45	19	20	4	5
5 μg/ml.............	76	2	3	56	73	18	24	0	0
Plasma entier + venin de *Naja naja* :									
1 μg/ml.............	63	9	14	23	37	23	37	8	12
5 μg/ml.............	59	5	10	22	35	18	31	14	24
Plasma entier + venin de *Bitis gabonica* :									
1/10 μg/ml..........	108	9	8	15	14	48	45	36	33
1 μg/ml..........	92	15	16	31	34	56	60	0	0
5 μg/ml..........	90	59	66	11	12	20	22	0	0
Plasma entier + venin d'*Echis carinatus* :									
1/10 μg/ml..........	102	6	6	18	18	40	39	38	37
1/5 μg/ml..........	94	12	13	18	19	46	49	18	19
1 μg/ml..........	96	10	10	24	25	44	46	18	19
Plasma dialysé seul.......	51	48	94	3	6	0	0	0	0
Plasma dialysé + venin d'*Echis carinatus* :									
1/10 μg/ml..........	52	26	50	10	19	16	31	0	0

du venin d'*Echis* au 1/10e de microgramme par millilitre à 9° pendant 3 h, puis cultivés sans ajouter de venin, croissent bien, tandis que des fragments témoins laissés en contact de la même façon avec du suc embryonnaire ne croissent pas du tout. Ce n'est qu'en plaçant des fragments pendant 6 h dans le suc embryonnaire qu'on obtient une croissance comparable à celle de fragments plongés seulement 4 h dans le venin d'*Echis*.

De nos expériences il découle qu'il y a une véritable gradation dans la valeur excitatrice des venins de Serpents sur la croissance des fibres nerveuses. Le venin de *Vipera aspis* a un effet très faible, ceux de *Bitis gabonica* et de *Naja naja* agissent de façon plus marquée, mais ils provoquent une rapide dégradation des fibres nerveuses. Le venin d'*Echis carinatus*

présente une forte action stimulatrice mais laisse les fibres nerveuses dans un état apparemment normal.

En résumé : 1° nos résultats confirment pleinement ceux de Levi-Montalcini et Cohen et montrent que des venins de Serpents très variés ont une action excitatrice sur la croissance des fibres nerveuses.

2° Cette action est variable d'après les espèces. Faible avec le venin de *Vipera*, elle est forte avec celui de *Naja*, *Bitis* et *Echis*.

3° Les venins de *Bitis* et de *Naja* altèrent les fibres nerveuses tout en les stimulant, tandis que celui d'*Echis* les stimule le plus fortement sans les altérer.

4° L'action stimulante des venins, probablement intimement liée à leurs enzymes [Boquet (3)] s'exerce aussi bien sur les neurones médullaires que sur les neurones sympathiques.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) R. Levi-Montalcini et S. Cohen, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 659-699.

(2) R. M. May et M. J. Thillard, *Arch. Biol.*, 65, 1954, p. 339-362.

(3) P. Boquet, *Venins de serpents et antivenins*, Flammarion, Paris, 1948, p. 1-157.

(*Laboratoire de Biologie animale* III,
Pavillon Curie,
Faculté des Sciences, Paris.)

GÉNÉTIQUE. — *La détermination du sexe chez* Idotea baltica basteri *Audouin (Isopode Valvifère). Premiers résultats d'une étude génétique.* Note (*) de Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, présentée par M. Louis Fage.

L'analyse génétique de la mutation *albus fuscus* d'*I. b. basteri* met en évidence, chez cet Isopode, l'existence d'un mécanisme chromosomique de détermination sexuelle du type ♀WZ-♂ZZ. Cependant, au cours de l'ontogenèse, le sexe génotypique se trouve inversé chez un faible pourcentage de descendants.

Le phénotype *albus fuscus* de l'Idotée méditerranéenne, *I. baltica basteri* Audouin se caractérise par la présence de quatre paires de plages dorso-latérales blanches qui tranchent nettement sur la teinte de fond brune de l'Isopode. Dans la nature, ce type de coloration s'observe dans les deux sexes; les ♂ *albus fuscus* restent cependant rarissimes. Les symboles A et U désignent, dans cette Note, les phénotypes *albus fuscus* et *uniforme*.

Les descendances de première génération de 6 ♀ A recueillies ovigères dans la nature (mais sûrement fécondées par des ♂ *uniforme*, ceux-ci représentant environ 95 % des populations ♂ naturelles), ainsi que les descendances issues en F_2 de croisements entre ♀ A et ♂U de F_1, sont consignées dans le tableau I.

Un schéma allosomique WZ-ZZ permet d'interpréter ces résultats, le sexe ♀ étant hétérogamétique.

L'extrême rareté des ♂A dans les populations naturelles, les résultats de F_1 et F_2 et les données expérimentales complémentaires qui seront exposées plus loin conduisent aux conclusions suivantes relatives au déterminisme du phénotype *albus fuscus* : celui-ci est déterminé par le gène dominant A localisé dans la partie du chromosome W qui n'a pas d'homologue dans le chromosome Z; l'allèle récessif $_+A$ de A permet, chez les femelles W ($_+A$) Z, la réalisation du phénotype *uniforme*.

L'équation génétique suivante rend compte globalement des résultats expérimentaux acquis en F_1 et en F_2 :

$$♀\ W(A)Z \times ♂ZZ = ♀\ W(A)Z + ♂ZZ.$$

On remarque cependant qu'un petit nombre de ♂A et de ♀U s'observe (2 ♂A et 13 ♀U sur un total de 2 044 individus pubères) dans les portées de première et deuxième générations.

L'apparition de ces individus exceptionnels peut être due : soit à une non-disjonction des hétérochromosomes maternels qui conduirait à des ♂A : W (*A*) ZZ et à des ♀U : Zo; soit à une inversion du sexe, les ♂A ayant une constitution génotypique ♀ : W (*A*) Z et les ♀U une constitution génotypique ♂ : ZZ.

On pourrait également, *a priori*, interpréter l'origine des ♂A et des ♀U par un crossing-over; mais cette dernière hypothèse ne peut être retenue,

aucun résultat n'autorisant, dans l'état présent des recherches, à localiser le gène *A* dans une région homologue des hétérochromosomes W et Z.

Le comportement génétique des ♂ A permet de choisir entre les hypothèses précédentes. Deux ♂A, recueillis, l'un dans la nature, l'autre en F_2,

TABLEAU I.

Résultats expérimentaux (voir *le texte*).

[N, nombre total des individus des portées; N_A et N_U, nombre d'individus appartenant respectivement aux phénotypes *albus fuscus* (A) et *uniforme* (U).]

	Tri à la naissance.			Tri à la puberté.			Répartition entre les sexes.			
	N.	N_A.	N_U.	N.	N_A.	N_U.	♀A.	♀U.	♂A.	♂U.
F_1 de 6 ♀A recueillies ovigères dans la nature	292	143	149	203	96	107	96	4	0	103
	110	49	61	32	15	17	15	3	0	14
	291	137	154	202	98	104	98	1	0	103
	131	69	62	87	49	38	49	0	0	38
	214	117	97	132	76	56	76	0	0	56
	151	79	72	103	61	42	61	0	0	42
Croisements ♀A × ♂U de F_1	228	119	109	199	111	88	111	1	0	87
	238	124	114	171	91	80	90	3	1	77
	194	97	97	147	81	66	80	0	1	66
	296	147	149	180	86	94	86	1	0	93
	40	20	20	33	15	18	15	0	0	18
	76	39	37	48	26	22	26	0	0	22
	222	110	112	176	91	85	91	0	0	85
	286	135	151	229	107	122	107	0	0	122
	139	70	69	102	52	50	52	0	0	50
	2 908	1 455	1 453	2 044	1 055	989	1 953	13	2	976
Croisements ♀U × ♂A	178	95	83	167	88	79	88	41	0	38
	140	65	75	126	58	68	58	32	0	36
	318	160	158	293	146	147	146	73	0	74
Croisements ♀A × ♂A	236	180	56	112	91	21	91	1	0	20
	160	123	37	126	100	26	100	0	0	26
	396	303	93	238	191	47	191	1	0	46

ont été croisés, d'une part, avec des ♀U de souche pure, d'autre part, avec des ♀A. Les résultats de ces croisements, qui figurent dans le tableau I, parlent nettement en faveur de notre deuxième hypothèse. Considérons, en effet, les ♂A comme des individus à phénotype sexuel inversé; les équations génétiques suivantes, dans lesquelles les individus WW correspondent à des femelles viables, permettent d'interpréter les résultats acquis dans les deux types de croisements effectués :

(type 1) : ♀ $UW({}_{+}A)Z \times$ ♂ $AW(A)Z = W(A)W({}_{+}A) + W(A)Z + W({}_{+}A)Z + ZZ$,

(type 2) : ♀ $AW(A)Z \times$ ♂ $AW(A)Z = W(A)W(A) + 2W(A)Z + ZZ$.

Le rapport des sexes : 1 ♂ pour 3 ♀ obtenu dans ces deux types de croi-

sements, est une nouvelle preuve de l'hétérozygotie du sexe ♀ chez *I. b. b.* De plus, conformément aux équations (1) et (2), nous avons bien, dans le premier cas 2/3 de ♀A, 1/3 de ♂U et des ♂ tous U et, dans le second, des ♀ exclusivement A et des ♂ tous U.

Certains croisements effectués entre des ♀A issues des descendances de types (1) et (2) et des ♂U de phénotype sexuel normal (ZZ) témoignent de l'existence et de la fertilité d'individus ♀WW et établissent la nature génotypique femelle des ♂A exceptionnels :

2 ♀ nées des descendances du type (1) ont donné 108 individus tous ♀ (répartis en 48 A et 60 U) conformément à l'équation génétique :

$$♀\,\mathrm{AW}(A)\mathrm{W}(_{+}{}^{A}) \times ♂\,\mathrm{UZZ} = \mathrm{W}(A)\mathrm{Z} + \mathrm{W}(_{+}{}^{A})\mathrm{Z}.$$

7 ♀ nées des descendances du type (2) ont fourni 973 individus A, tous ♀, en accord avec l'équation

$$♀\,\mathrm{AW}(A)\mathrm{W}(A) \times ♂\,\mathrm{UZZ} = \mathrm{W}(A)\mathrm{Z}.$$

Ce cas d'inversion complète du phénotype sexuel, mis en évidence chez *I. b. b.* grâce à un gène de couleur lié au sexe, est très comparable aux exemples classiques présentés par les poissons cyprinodontiformes.

(*) Séance du 27 avril 1959.

ÉLECTROBIOLOGIE. — *Effet de redressement partiel de faibles courants alternatifs par la peau humaine.* — Note (*) de MM. **Maurice Valet** et **Paul Nogier**, présentée par M. Georges Darrieus.

La peau humaine se comporte dans certaines conditions comme un conducteur dissymétrique sous l'action d'une tension alternative faible (4 à 10 V). On observe un redressement du courant dont le sens dépend du point excité et peut d'ailleurs varier selon les conditions d'excitation.

Les auteurs ont étudié l'action de faibles courants alternatifs sur la peau humaine.

Ils ont constaté que lorsqu'on applique à la surface de la peau deux électrodes impolarisables alimentées par une source alternative à basse tension (de l'ordre de 4 à 10 V), le courant alternatif est redressé.

Ce redressement n'est pas constant pour tous les points explorés. Certaines régions laissent passer le courant plus facilement de la peau vers l'électrode, tandis qu'à d'autres endroits le courant passe plus facilement de l'électrode vers la peau.

Le phénomène est reproductible régulièrement dans les mêmes conditions pendant plusieurs semaines.

Il se produit cependant, pour certains points, des modifications qui sont très probablement liées à un état physiologique du patient.

Pour d'autres régions, au contraire, le redressement n'a pas lieu ou bien apparaît un changement du sens de redressement, après quelques minutes ou quelquefois seulement quelques secondes.

Le montage utilisé est celui du redresseur une alternance avec condensateur d'entrée. Le contact électrode-peau tient la place de la valve redresseuse et le microampèremètre, lequel donne sa déviation totale pour 5 μA, est placé simplement en parallèle sur le condensateur de filtrage au papier à haut isolement de 6 μF.

Les électrodes utilisées sont des électrodes classiques réalisant la chaîne suivante : argent, chlorure d'argent, sérum physiologique, peau, milieu humoral, peau, sérum physiologique, chlorure d'argent, argent.

On a vérifié soigneusement que les deux électrodes appliquées l'une sur l'autre ne redressent pas le courant alternatif et présentent une tension de polarisation négligeable devant le phénomène observé. La résistance du circuit est alors de 5 à 10 000 Ω.

Le circuit de peau est en général assez résistant et varie suivant les individus et les points explorés entre 50 000 et 500 000 Ω pour une électrode exploratrice de 1 cm^2 de surface environ.

Quant à l'électrode de retour, impolarisable également et réalisant la même chaîne électrolytique, elle a une surface de 30 cm^2 environ.

Des études sont en cours pour préciser la nature de ce phénomène.

(*) Séance du 27 avril 1959.

RADIOBIOLOGIE. — *Action des rayons X sur le développement des tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les rayons X provoquent une inhibition de la croissance des tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. Cette inhibition est permanente : elle persiste si l'on procède à des repiquages ultérieurs des cultures et ne semble pas être levée par un apport exogène d'acide indole-acétique.

Nous envisageons dans ce travail l'action qu'exercent sur des colonies tissulaires de Crown-gall de Scorsonère, des radiations d'un tube à rayons X de 180 kV de tension et de 10 mA d'intensité, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm. La distance à la source étant de 52 cm, on obtient 50 r/mn (dose mesurée par chambre d'ionisation Dosix C.G.R.).

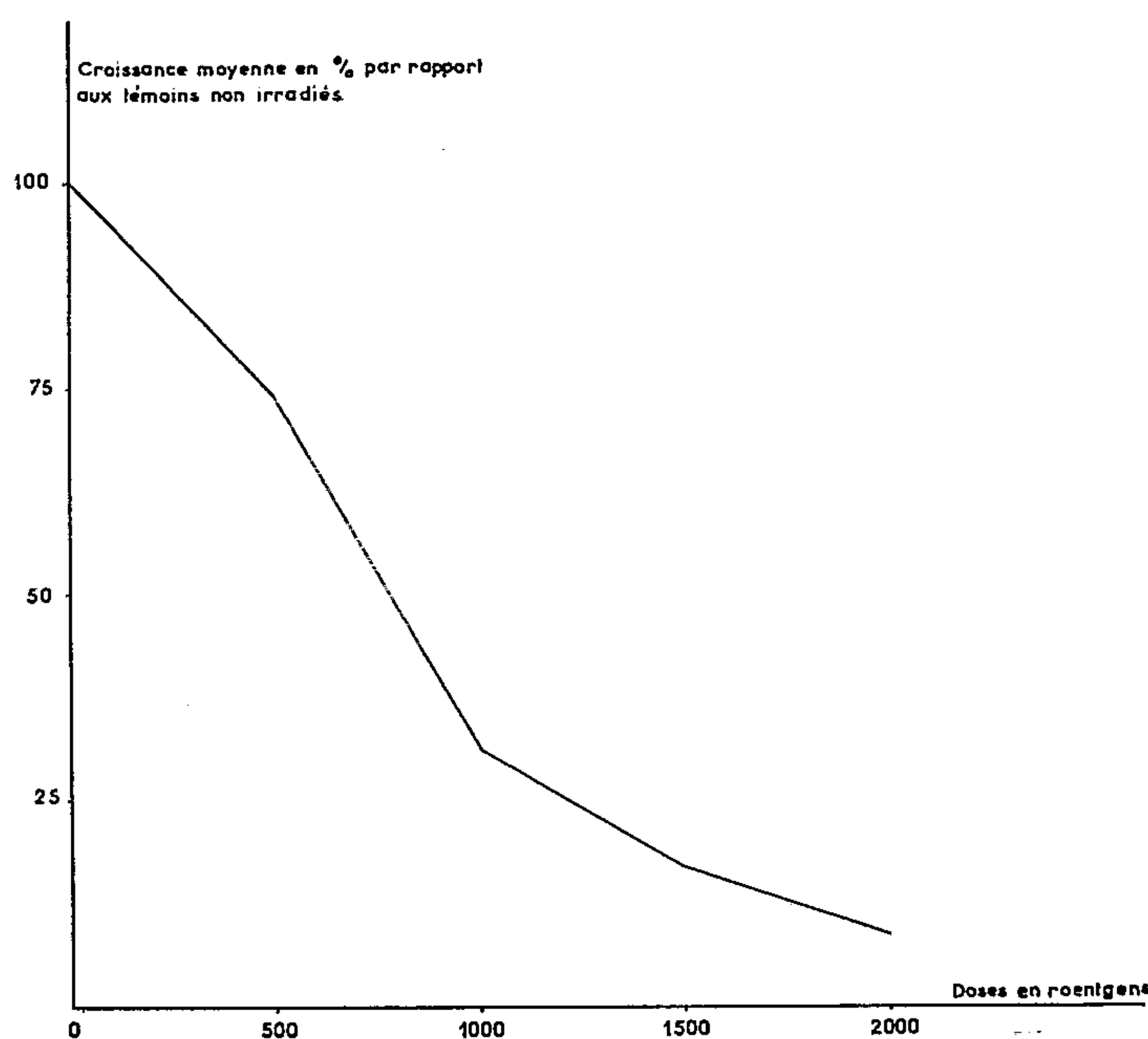


Fig. 1.
Inhibition de la croissance des cultures de tissus de Crown-gall de Scorsonère sous l'action de diverses doses de rayons X.

Les explantats sont irradiés ([1]) après 15 jours de culture sur un milieu minéral glucosé (5 %) et gélosé; ils sont alors pesés puis transférés sur un milieu neuf et un mois après on évalue l'accroissement de poids frais.

L'examen du tableau I et du graphique ci-contre permet de constater une inhibition de la croissance, dès la dose de 500 r, inhibition qui va en s'accentuant lorsque les doses d'irradiation augmentent.

Le fait que le coefficient de variation de la croissance est sensiblement le même pour une dose de 500 r et pour le témoin montre que les colonies

réagissent de manière uniforme à cette faible dose de rayons X (tableau I). Dès 1000 r le coefficient de variation augmente; ceci traduit une variabilité plus grande des résultats due au fait que les tissus réagissent de façon irrégulière aux traitements. Pour cette raison l'étude des repiquages ultérieurs n'a été poursuivie que sur des colonies ayant été irradiées à la dose de 500 r.

TABLEAU I.

Action des rayons X sur la croissance de cultures de tissus de Crown-gall de Scorsonère.

Doses (r).	Poids frais (mg) (moyenne de 12 explantats) au moment de l'irradiation.	1 mois après l'irradiation.	Accroissement (mg).	C.V. (*) (%).	% de croissance par rapport au témoin.
0	725	4 142	3 417	12,6	100
500	683	3 211	2 528	16	74
1 000	600	1 659	1 059	30,6	31
1 500	608	1 189	581	30,2	17
2 000	603	900	297	29,5	8,7

(*) Rappelons que le coefficient de variation C. V. est donné par l'expression suivante :

$$\text{C. V.} = \frac{\sqrt{\dfrac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}},$$

$n-1$, nombre de degrés de liberté;
x, résultats individuels;
$\bar{x}$, moyenne:
$\sqrt{\dfrac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}}$, écart type σ.

En nous inspirant des travaux de Klein et Vogel [2], nous avons tenté de lever l'inhibition provoquée par la dose de 500 r de rayons X au moyen d'un apport d'acide indole-acétique (à la concentration de 5.10^{-8}) intervenant au premier repiquage suivant l'irradiation.

TABLEAU II.

Action de l'acide indole-acétique sur la croissance de tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés in vitro.

Les colonies irradiées avaient reçu au préalable une dose de rayons X de 500 r. Remarquer qu'au cours du premier passage la prolifération du témoin avait été freinée par une dose relativement faible d'acide indole-acétique.

Conditions de culture.	Témoins cultivés sans acide indole-acétique. Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.	Témoins cultivés avec acide indole-acétique (5.10^{-8}). Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.	Tissus irradiés cultivés sans acide indole-acétique. Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.	Tissus irradiés cultivés avec acide indole-acétique (5.10^{-8}). Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.
1er passage	6 799	100	4 445	65	3 814	56	5 018	74
2e »	2 447	100	2 761	111	1 981	81	1 846	75
3e »	2 446	100	2 243	92	1 376	56	1 296	53
4e »	1 739	100	1 773	102	1 242	71	745	43

Les résultats obtenus semblent confirmer à première vue ceux de Klein et Vogel (²) car les tissus irradiés paraissent devenir sensibles à l'égard des propriétés excito-formatrices de l'acide indole-acétique (tableau II, premier passage) tandis que dans le cas des tissus de Crown-gall non irradiés un apport externe d'acide indole-acétique provoque au contraire une inhibition de la prolifération. Mais cette différence n'est pas durable car si l'on procède à des repiquages ultérieurs on constate que l'acide indole-acétique cesse de stimuler la prolifération de la souche irradiée (tableau II, passages 2, 3 et 4).

En conclusion, on constate que les explantats irradiés après 15 jours de culture sur milieu sans acide indole-acétique sont très sensibles à l'action des rayons ionisants. Dès la dose de 500 r la croissance des tissus irradiés est inférieure de 26 % à celle des témoins; à la dose de 1000 r, l'inhibition est de l'ordre de 69 % (*voir* graphique). La dépression provoquée par la plus faible dose de rayons X semble définitive et ne peut être levée que d'une manière transitoire par un apport exogène d'acide indole-acétique. Il est donc peu probable que l'action inhibitrice qu'exercent les rayons X sur les tissus de Crown-gall puisse résulter uniquement du fait qu'ils provoquent un trouble permanent des mécanismes d'élaboration d'auxine par les cellules.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(¹) Les irradiations ont été effectuées dans le Service de M. Latarjet.

(²) R. M. Klein et H. E. Vogel, *Plant Physiol.*, 31, 1955, p. 17-22.

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicités comparées des chromate, molybdate et tungstate de sodium pour le Rat et la Souris après administration intrapéritonéale.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle**, **Jean Claude Godfrain**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

Le Rat est légèrement moins sensible que la Souris vis-à-vis des chromate, molybdate et tungstate de sodium : le chromate de sodium présente une toxicité différée accusée; malgré la masse atomique élevée du molybdène, le molybdate de sodium est relativement peu toxique.

La toxicité des chromate, molybdate et tungstate de sodium, par voie intrapéritonéale, pour le Rat et la Souris a été fort peu étudiée; par cette voie d'administration, seule a été indiquée la dose maximale jamais mortelle de molybdate de sodium à l'égard du Rat, par Fairhall ([3]). Il nous a paru intéressant de confronter les effets immédiats et à échéance lointaine déterminés par les trois sels considérés, administrés à des populations homogènes d'animaux, par voie intrapéritonéale, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les sels ont été dissous dans du sérum physiologique à des concentrations fixées après essais préliminaires de façon telle que les volumes injectés demeurent dans le même ordre de grandeur, bien que les toxicités se soient avérées très notablement différentes. Aux doses voisines des doses léthales 50 (DL 50) à échéance de 24 h, pour la Souris (Swiss), de poids égal à 25 (± 2) g, les volumes liquides injectés étaient voisins de 0,45 (± 0,20) ml et pour le Rat (Whistar), de poids égal à 150 (± 20) g, les volumes liquides injectés étaient de l'ordre de 2 (± 1) ml : ces conditions ont été réalisées en dissolvant dans 100 ml de sérum physiologique 1 à 5 mM de chromate de sodium, 10 mM de molybdate de sodium et 2 à 10 mM de tungstate de sodium.

1. *Essais sur la Souris.* — Le tableau I rend compte des résultats obtenus avec 300 à 360 animaux pour chaque sel, les observations étant prolongées pendant 60 jours après l'unique injection pratiquée.

Les doses sont exprimées en millimolécules par kilogramme d'animal ([1]).

TABLEAU I.

	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
Substance étudiée.	Dose maximale jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimale toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	Temps de crise (jours).
Chromate de sodium.	0,13	0,32	0,34	0,21	0,10	29
Molybdate de sodium.	0,80	1,35	1,85	1,35	0,80	1
Tungstate de sodium.	0,30	0,47	0,60	0,44	0,30	2

Les intoxications par le chromate de sodium se caractérisent par une agitation violente, entrecoupée de chutes en décubitus latéral, avec pédalage, non accompagnée d'évacuation. Le molybdate de sodium détermine au contraire prostration et paralysies, avec paresthésie caudale, toujours accompagnées de diarrhées profuses. Avec le tungstate de sodium, les troubles moteurs observés sont moins accusés que ceux déterminés par le chromate de sodium et les diarrhées déclenchées sont bien moins abondantes que celles provoquées par le molybdate de sodium.

2. *Essais sur le Rat.* — Le tableau II rend compte des résultats obtenus avec 120 à 160 animaux pour chaque sel, maintenus en observation pendant 60 jours après l'unique injection pratiquée.

Les doses sont exprimées en millimolécules par kilogramme d'animal.

TABLEAU II.

	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
Substance étudiée.	Dose maximale jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimale toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	Temps de crise (jours).
Chromate de sodium.	0,20	0,37	0,75	0,25	0,10	16
Molybdate de sodium.	1,45	2,44	3,50	2,38	1,45	2
Tungstate de sodium.	0,20	0,64	1,00	0,61	0,20	2

Les symptômes de l'intoxication par le chromate de sodium diffèrent peu chez le Rat de ceux observés chez la Souris. Par contre, le molybdate de sodium détermine, à doses suffisamment élevées, une agitation motrice qui ne s'observe pas chez la Souris; inversement, l'intoxication par le tungstate de sodium chez le Rat ne se caractérise par aucun symptôme moteur, mais seulement par un abattement progressif; les éliminations intestinales, précoces avec le molybdate de sodium, sont tardives et sanguinolentes avec le tungstate de sodium. Les trois sels essayés déterminent un coma terminal silencieux.

3. *Toxicité comparée.* — Dans l'ensemble, le Rat s'est révélé moins sensible que la Souris.

Seul, le chromate de sodium, dont l'agressivité est nettement la plus accusée, présente un temps de crise élevé : aux doses de l'ordre de 0,20 à 0,40 mM/kg la mortalité ne devient significative qu'après le 4e jour, mais le nombre des morts ne se fixe qu'après le 16e jour pour le Rat et le 29e pour la Souris.

La confrontation des doses infraléthales et des masses atomiques des chrome, molybdène et tungstène confirme que la règle de Rambuteau est en défaut pour le 6e groupe de la classification périodique.

Malgré sa masse atomique relativement élevée, le molybdène est peu

toxique, nettement moins toxique que le cobalt par exemple ([2]) pour la Souris.

Métal engagé.	Masse atomique (1959).	Doses infraléthales en mg/kg de métal.		DL50 limite en mg/kg de métal.	
		Souris.	Rat.	Souris.	Rat.
Chrome	52,01	5,2	5,2	10,9	13,0
Molybdène.....	95,95	76,8	139,2	129,6	228,5
Tungstène	183,92	55,0	36,8	80,1	112,2

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Bull. Acad. Méd.*, 141, 1957, p. 362.

([2]) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Rev. Path. gén.*, 59, 1959, p. 245.

([3]) FAIRHALL, *Pub. Health Bull.*, 1945, p. 293.

(*Laboratoire de Pharmacie,
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.
Laboratoire de Chimie,
École nationale vétérinaire de Toulouse.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Pierre Lejay*, présente la liste suivante :

En première ligne............	M. **Henri Milloux**, à Caudéran (Gironde).
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*......	MM. **Henri Besairie**, à Tananarive. **Pierre Dangeard**, à Bordeaux. **Jean Dufay**, à Lyon. **Gabriel Foëx**, à Strasbourg. **Henri Gaussen**, à Toulouse.
A ces noms, l'Académie adjoint celui de..................	M. **Raymond Cornubert**, à Nancy.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 10 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 23 février 1959.)

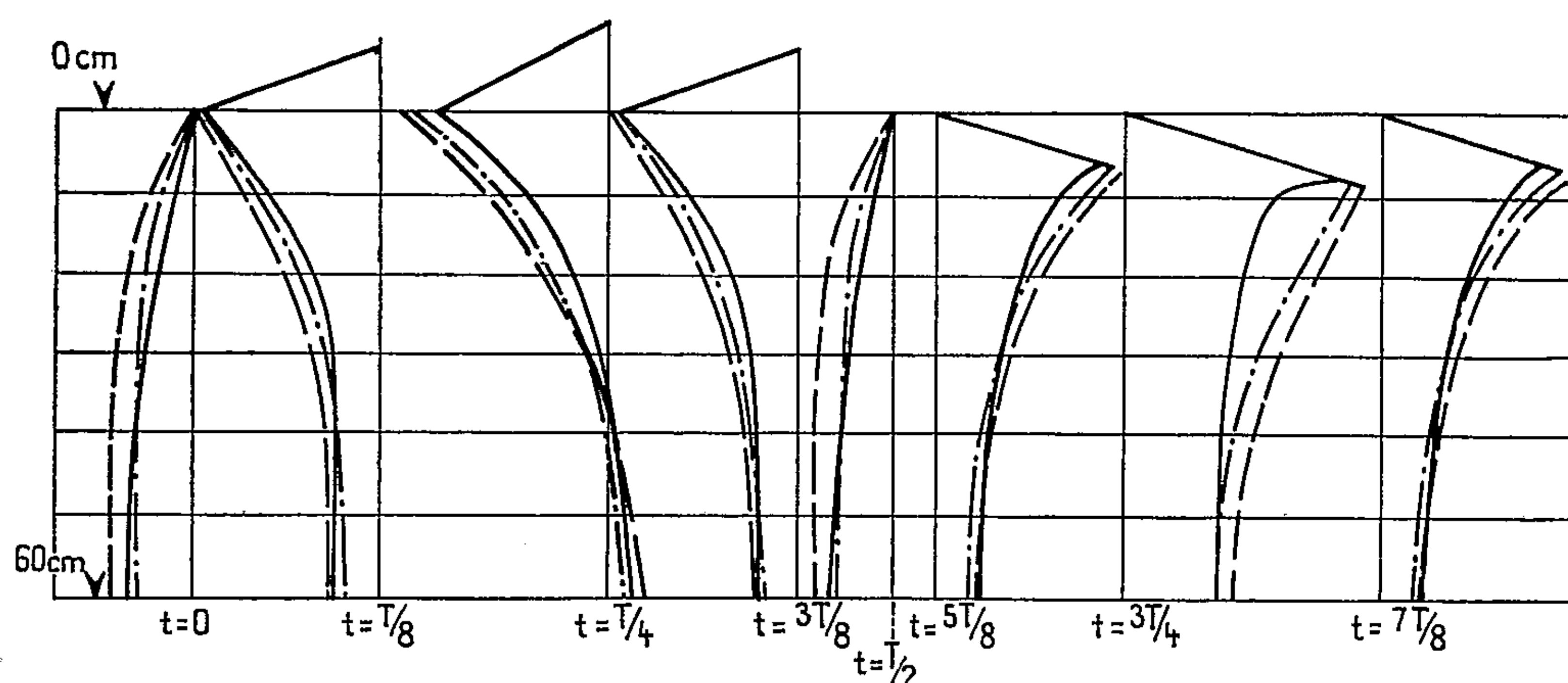
Note présentée le même jour, de MM. *Paul Ancel* et *Albert Raynaud*, Observations préliminaires sur l'orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet (*Anguis fragilis* L.) :

Page 1090, 17[e] ligne, *au lieu de* la même orientation dans les deux oviductes (*fig.* 2), *lire* la même orientation dans les deux oviductes (*fig.* 1).

(*Comptes rendus* du 16 mars 1959.)

Note présentée le 9 mars 1959, de M. *Pierre Jolas*, Sur l'interprétation théorique de quelques études expérimentales de clapotis :

Page 1606, il y aurait lieu de lire sous la figure, la légende ci-dessous, dont l'impression a été omise :



Répartition des pressions dynamiques le long du mur ventral.
(Échelle : 2,25 mm = 1 cm d'eau)
——— expérience; —— —— second ordre; — - — - — troisième ordre.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1959.

(*suite et fin*).

Hrvatska medicinska bibliografija, par MIRKO DRAZEN GRMEK. Zagreb, Bibliographia medica croatica, 1955; 1 vol. 23,5 cm.

Carl Linnaeus. Species Plantarum. A Facsimile of the first edition 1753. Vol. II, with an appendix, by J. L. HELLER and W. T. STEARN. London, Ray Society, 1959; 1 vol. 22 cm.

The annual of Czechoslovak medical literature 1956, by STATNI LEKARSKA KNIHOVNA. Praha, Statni Zdravolnické Nakladatelstvi, 1958; 1 vol. 21 cm (en langue tchèque).

Raoul Dautry. An appreciation, by C. E. R. SHERRINGTON. 1 fasc. 23 cm (en langue française).

Charles Scott Scherrington 1857-1952. *Memories*, by C. E. R. SHERRINGTON. 1 fasc. 23 cm (en langue anglaise).

L'œuvre scientifique de Gustave-Adolphe Hirn (1815-1890), par ALFRED KASTLER, in *Revue générale des sciences*, t. LXV, n° 9-10, 1958. Paris, Société d'éditions d'enseignement supérieur; 1 fasc. 24 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Gouvernement chérifien. Service géologique. *Carte géologique du Maroc* dressée de 1946 à 1955, à l'échelle de 1/500 000e. Feuilles *Mazagan* et *Marrakech*, par GEORGES CHOUBERT; *Rabat*, par PAUL FALLOT; *Ouarzazate*, *Oujda*, *Hammada du Guir*, par GEORGES CHOUBERT; 6 pl. 111,5 cm × 75,5 cm (présentés par M. Paul Fallot).

Institut français d'Afrique noire. *Vers une destruction accélérée de la Savane soudanaise*, par PAUL JAEGER. *Une réalité permanente : la nature*, par P.-L. DEKEYSER. *Faut-il protéger la panthère*, par PAUL JAEGER; 3 tirages à part multicopiés 31 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 20 mai au lieu du lundi 18.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges Chaudron** présente à l'Académie une Notice sur la vie et l'œuvre de *Pierre Jolibois*, 1884-1954, rédigée par M. André Boullé.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Henri Humbert** :

Essai d'introduction à l'étude de la Flore forestière de Madagascar, par René Capuron.

M. **William Randolph Taylor** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux et les Ouvrages suivants : 1° *Marine algae of the Northeastern Coast of North America;* 2° *Caribbean marine algae of the Allan Hancock Expedition*, 1939; 3° *Pacific marine algae of the Allan Hancock Expeditions to the Galapagos Islands;* 4° *Plants of Bikini and other Northern Marshall Islands.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Eugène Melchior Péligot découvre l'uranium métallique*, par Ernest-A. Evieux.

2° Les Conférences du Palais de la Découverte. *Gabriel Cramer* (1704-1752) *et ses Correspondants*, par M. Pierre Speziali.

3° Id. *Les concepts de « Lutte pour l'existence » et de « Sélection naturelle »*

en 1958 : *Charles Darwin et Alfred Russel Wallace*, par GEORGES CANGUILHEM.

4° Id. *L'École mathématique baloise des Bernoulli à l'aube du XVIIIe siècle*, par J. O. FLECKENSTEIN.

5° Id. *Mouvements et observation des satellites artificiels*, par M. PAUL MULLER.

6° Id. *Lumière du ciel nocturne*, par JEAN DUFAY.

7° Id. *Les modifications expérimentales du développement sexuel de l'embryon des mammifères*, par ALBERT RAYNAUD.

8° *La Dynamique relativiste et ses applications*, par HENRI ARZELIÈS. Fascicule II : *Problèmes de mouvement en dynamique du point faiblement accéléré*, avec la collaboration de R. MENDEZ.

9° Traité de physique théorique et de physique mathématique. X. *Exercices de Mécanique pour les classes de préparation aux Grandes Écoles*, par MICHEL CAZIN.

10° *Cours de Cristallographie*. Livre II : *Cristallographie physicochimique*, par R. GAY.

11° *Ciba Foundation Symposium on the Regulation of cell metabolism.*

12° Académie des sciences de Bielorussie. Institut d'énergétique. I. F. VOLOCHIN, A. S. KASPEROVITCH, A. G. CHACHKOV. *Polouprovodnikovye termosoprotivlenija* (*Thermorésistances semiconductrices*).

13° Id. V. F. KOUPREVITCH. *Akademia navouk Belarouskaï. Narys gistoryi i dzbïnastsi* (*Académie des sciences de Bielorussie. Essai d'histoire*).

14° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Conseil astronomique. A. J. ORLOV. *Sloujba chiroty* (*Service des latitudes*).

15° Id. *Citologia*. Tom I, n° 1. *Geologia roudnykh mestorojdenii*, I, 1959 (*Géologie des gisements minéraux*).

16° Agence internationale de l'énergie atomique (Wien). *Bulletin*. Vol. I, n° 1. *Research, Information, Organization in atomic energy*, n°s 1, 2, 3.

17° *Analele Universitatii « C. I. Parhon » Bucuresti*. Seria *Acta logica*, 1.

18° *Monatsberichte der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.* Herausgegeben im Auftrage der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin von G. RIENÄCKER. Band I, Heft, 1.

ÉLECTIONS, COMMISSIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résidant, en remplacement de M. *Pierre Lejay*, décédé. 66 Membres de l'Académie sont présents.

Le nombre de votants étant 66, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour.	2e tour.
M. Henri Milloux	24	36
M. Henri Besairie	16	20
M. Raymond Cornubert	7	3
M. Jean Dufay	7	2
M. Henri Gaussen	6	4
M. Pierre Dangeard	5	1
M. Gabriel Foëx	1	

M. **Henri Milloux**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Physique nucléaire vacante au Collège de France, pour la première ligne, M. *Louis Leprince-Ringuet* obtient 46 suffrages contre 5 à M. *Jacques Thirion*; il y a 8 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Jacques Thirion* obtient 36 suffrages; il y a 19 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne........ M. **Louis Leprince-Ringuet.**
En seconde ligne......... M. **Jacques Thirion.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Action combinée des champs aléatoires de reptation et de fluctuations thermiques.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

L'auteur étudie l'influence de la superposition de ces deux champs aléatoires sur l'hystérésis des corps ferromagnétiques et montre ensuite comment des mesures de susceptibilité différentielle, effectuées après la description des cycles de reptation, permettent de déterminer les différentes constantes caractéristiques de la reptation.

Quand, après avoir désaimanté un échantillon ferromagnétique au moyen d'un champ magnétique alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro, on le soumet à un champ H_A positif dans lequel il prend l'aimantation J_A, on sait qu'un petit champ additionnel positif h_a, appliqué d'une manière momentanée, provoque un accroissement irréversible $S_A h_a$ de l'aimantation; S_A est la susceptibilité irréversible classique. Si l'on ramène ensuite le champ de la valeur H_A à une valeur H_B comprise entre $-H_A$ et $+H_A$ et qu'on rétablisse finalement la valeur H_A, une partie de l'accroissement irréversible $S_A h_a$ est effacée et il n'en subsiste plus que la fraction $S_{AB} h_a$: S_{AB} est la susceptibilité irréversible composée (1).

La description des propriétés magnétiques de l'échantillon au voisinage du point (H_A, J_A) et notamment des effets des champs aléatoires de reptation et de fluctuations thermiques nécessite la connaissance de ces suceptibilités irréversibles S_A et S_{AB}.

La champ aléatoire de fluctuations thermiques donne naissance à un traînage magnétique dont les effets sont les mêmes que celui d'un champ alternatif de fréquence très élevée, supérieure à 10^8 c/s, d'amplitude h_t croissant avec le temps (2) :

$$h_t = S(Q + \log t), \tag{1}$$

où S est de l'ordre de quelques millièmes du champ coercitif et Q une constante numérique de l'ordre de quelques dizaines (3).

L'aimantation J_t dans le champ H_A croît ainsi avec la durée t d'application du champ H_A selon la relation

$$J_t = J_A + S_A h_t. \tag{2}$$

D'autre part, l'existence d'un champ aléatoire de reptation, dû à des couplages entre domaines élémentaires et à la redistribution aléatoire d'une partie de ces domaines au cours de la description de cycles partiels entre H_A et H_B, entraîne les conséquences suivantes (4) : après n appli-

cations successives du champ H_A, séparées par $n - 1$ retours du champ à la valeur H_B, l'aimantation finale J_n est une fonction croissante de n donnée par l'expression

$$J_n = J_A + S_{AB} x_n h_r, \tag{3}$$

où h_r est le champ quadratique moyen de reptation (lié à l'amplitude du cycle partiel décrit entre H_A et H_B) et où x_n est la moyenne de la plus grande valeur prise au cours de n épreuves par une variable laplacienne (ou gaussienne) réduite. On trouve par exemple : $x_1 = 0$, $x_2 = 0{,}564$, $x_3 = 0{,}846$, etc.

Dans la réalité, les deux espèces de champs aléatoires dont nous venons d'examiner les effets agissent simultanément. Déterminons par exemple l'aimantation J_{nt} prise à la suite de n applications successives du champ H_A, chacune de durée t_0 et séparée de l'application précédente par un retour du champ à la valeur H_B. Nous pouvons écrire

$$J_{nt} = J_A + (S_A - S_{AB})\,S(Q + \log t_0) + S_{AB} h_f. \tag{4}$$

Le deuxième terme du second membre de (4) se rapporte à la fraction des accroissements irréversibles d'aimantation qui est effacée par chaque retour du champ à la valeur H_B et pour laquelle seule compte la durée t_0 de l'application finale du champ H_A. Le troisième terme de (4) se rapporte à la fraction non effacée seule efficace du point de vue de la reptation et pour laquelle la durée totale d'application du champ H_A est égale à nt_0.

Reste à déterminer la valeur de h_f. L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que h_f est égal à la somme du champ aléatoire thermique et du champ de reptation, soit

$$h_f = S(Q + \log nt_0) + x_n h_r. \tag{5}$$

En réalité, le processus n'est pas aussi simple. A la $i^{\text{ième}}$ application du champ H_A, un point déterminé de l'échantillon est soumis en réalité à la somme du champ de fluctuations thermiques et du champ aléatoire $x_i h_r$. A chaque nouvelle application de H_A, le champ aléatoire prend une nouvelle valeur, de sorte que le vrai problème est celui de la superposition du champ aléatoire thermique et d'un champ variant convenablement en fonction du temps. Nous avons montré jadis ([2]) que l'effet d'un tel processus était le même que celui d'un champ fictif h_f donné par l'expression

$$h_f = S\left(Q + \log\int_0^t \exp\left[\frac{h}{S}\right] dt\right). \tag{6}$$

Ici, h est pris égal à $x_i h_r$ au cours du $i^{\text{ième}}$ intervalle d'application du champ H_A et égal, quand le champ prend la valeur H_B, à une valeur négative suffisamment grande pour que la valeur de l'exponentielle correspondante soit négligeable. Dans ces conditions, l'intégrale se réduit à une

somme et h_f peut alors s'écrire sous la forme

$$(7)\qquad h_f = S\left(Q + \log t_0 + \log \sum_{i=1}^{n} \exp\left[\frac{x_i h_r}{S}\right]\right),$$

où les x_i sont n variables laplaciennes, réduites, indépendantes.

Le calcul de la somme figurant au second membre de la relation (7) est assez difficile, mais nous pouvons obtenir un résultat approché par la méthode suivante ([5]).

Nous posons d'abord

$$(8)\qquad \log \sum_{i=1}^{n} \exp\left[\frac{x_i h_r}{S}\right] = \varphi(c) \log n,$$

avec

$$(9)\qquad c = \frac{h_r}{S}(2 \log n)^{-\frac{1}{2}}.$$

Nous remarquons alors qu'il est facile de calculer $\varphi(c)$ quand c est très petit ou très grand.

a. $c \ll 1$. — On développe en série les exponentielles du premier membre de la relation (8), on se limite aux trois premiers termes et l'on trouve, puisque la somme des x_i est nulle en moyenne

$$(10)\qquad \varphi(c) = 1 + c^2.$$

b. $c \gg 1$. — La somme figurant dans le premier terme de la relation (8) se réduit alors approximativement au terme le plus grand que nous pouvons noter $\exp(x_n h_r/S)$. Mais la valeur moyenne de x_n est approximativement égale ([4]) à $(2 \log n)^{1/2}$; on trouve alors

$$(10\ bis)\qquad \varphi(c) = 2c.$$

On peut alors remarquer que pour $c = 1$ les valeurs de $\varphi(c)$ et de sa dérivée, qu'elles soient données par les expressions (10) ou (10 *bis*), sont les mêmes. Il est donc probable qu'en adoptant pour $c < 1$ l'expression (10) et pour $c > 1$ l'expression (10 *bis*), on obtiendra une approximation assez satisfaisante dans tout l'intervalle de variation de c. Finalement, les valeurs de h_f sont alors données par les expressions

$$(11)\qquad h_f = S\left[Q + \log n t_0 + \frac{h_r^2}{2S^2}\right]; \qquad h_r < S(2 \log n)^{\frac{1}{2}};$$

$$(12)\qquad h_f = S(Q + \log t_0) + x_n h_r; \qquad h_r > S(2 \log n)^{\frac{1}{2}}.$$

L'expression (11), relative au cas où le champ aléatoire de reptation est petit devant le champ de fluctuations thermiques, nous montre que le terme habituel de reptation en $x_n h_r$ qui figure dans l'expression (5) a disparu : il y a inhibition de la reptation ordinaire. En revanche, subsiste un terme de reptation thermique en $S \log n$. Au contraire, l'expression (12),

relative au cas où le champ aléatoire de reptation est grand devant le champ de fluctuations thermiques, nous montre que le terme de reptation thermique en $S \log n$ disparaît et que seul subsiste le terme ordinaire de reptation.

L'action des divers champs aléatoires modifie les propriétés magnétiques de l'échantillon au voisinage du point (H_A, J_A) et notamment les valeurs de l'accroïssement irréversible d'aimantation produit par un champ momentané additionnel h_a.

En ce qui concerne d'abord les champs aléatoires de fluctuations thermiques, considérons par exemple l'effet d'un champ additionnel h_a superposé pendant une durée t' à un champ principal H_A ayant déjà agi seul pendant une durée t. L'aimantation obtenue aussitôt après le retour du champ à la valeur h_a se détermine en appliquant la formule (6) et s'écrit

$$J = J_A + S_A S\left[Q + \log\left(t + t' e^{\frac{h_a}{S}}\right)\right]. \tag{13}$$

En particulier, lorsque h_a est assez grand devant S, cette relation devient

$$J = J_A + S_A S(Q + \log t') + S_A h_a, \tag{14}$$

de sorte que l'accroissement d'aimantation produit par l'action momentanée du champ h_a est égal à $h_a S_A + (\log t' - \log t) S S_A$ et non pas à la valeur classique $h_a S_A$: il y a là un moyen détourné d'étudier l'effet des fluctuations thermiques qui a déjà été utilisé par J. C. Barbier [3].

En ce qui concerne maintenant l'action des champs aléatoires de reptation sur l'accroissement irréversible d'aimantation produit par un champ additionnel h_a ayant agi momentanément au cours de la $n^{\text{ième}}$ application du champ H_A, nous avons d'abord à considérer la fraction de l'échantillon pour laquelle le retour au champ H_B efface l'accroissement irréversible d'aimantation produit par le champ additionnel. La dernière application du champ H_A compte donc seule dans ce cas, de sorte que l'accroissement irréversible d'aimantation produit par h_a est simplement égal à $(S_A - S_{AB}) h_a$. Nous négligeons pour l'instant les fluctuations thermiques.

Dans la fraction restante de l'échantillon dont l'aimantation n'est pas effacée, le phénomène est plus compliqué. En effet, les différents points de l'échantillon ont déjà subi l'action momentanée des champs de reptation successifs, de valeur maximale moyenne égale à $x_n h_r$. En gros, le champ additionnel ne doit produire aucun effet tant qu'il est inférieur à $x_n h_r$ tandis que l'effet doit être proportionnel à $(x_a - x_n) h_r$ pour $x_a > x_n$ (nous posons pour simplifier $h_a = x_a h_r$). L'accroissement final total d'aimantation serait ainsi

$$\Delta J = (S_A - S_{AB}) x_a h_r, \qquad x_a < x_n; \tag{15}$$

$$\Delta J = S_A x_a h_r - S_{AB} x_n h_r, \qquad x_a > x_n. \tag{16}$$

Les choses sont en réalité un peu plus compliquées, car, en chaque point

de l'échantillon, le champ additionnel $x_a h_r$ est superposé au champ aléatoire de reptation xh_r caractérisant la $n^{ième}$ application du champ H_A. C'est donc le champ résultant $(x + x_a)h_r$ qui, lorsqu'il est supérieur à $x_n h_r$, produit un accroissement irréversible d'aimantation. La valeur moyenne h_m du champ efficace est alors donnée par la relation

$$(17) \qquad h_m = h_r \int_{-z}^{+\infty} (x+z)\,y\,dx, \qquad \text{avec} \quad z = x_a - x_n,$$

en désignant par $y\,dx$ la probabilité de trouver le champ aléatoire compris entre xh_r et $(x + dx)h_r$.

Puisque x est une variable laplacienne réduite, on peut poser

$$(18) \qquad y_z = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right); \qquad Y_z = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_0^z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz.$$

Un calcul élémentaire donne l'accroissement final d'aimantation cherché

$$(19) \qquad \Delta J = (S_A - S_{AB})x_a h_r + S_{AB} h_r F,$$

où F est une fonction de x_a donnée par l'une des deux expressions suivantes :

$$(20) \qquad F = y_z + z\left(\frac{1}{2} + Y_z\right), \qquad z > 0;$$

$$(21) \qquad F = y_{-z} + z\left(\frac{1}{2} - Y_{-z}\right), \qquad z < 0.$$

Lorsque h_a est petit, z est sensiblement égal à $-x_n$, de sorte que si n est assez grand, supérieur à 100 par exemple, y_{-z} est sensiblement nul et Y_{-z} égal à 1/2, de sorte que F est très petit. L'accroissement ΔJ est alors donné par la relation (15).

Au contraire, quand h_a est grand, y_z tend vers zéro et Y_z vers 1/2, de sorte que ΔJ est donné par la relation (16). Dans la région intermédiaire, on peut préciser la forme de la courbe connaissant F. Le tableau suivant donne quelques valeurs de F calculées pour $n = 1000$ (dans ce cas $x_n = 3{,}24$):

Tableau des valeurs de F ($n = 1000$).

x_a.	F.	x_a.	F.	x_a.	F.
0	0,000	2,5	0,133	4,48	1,292
0,5	0,001	3,0	0,291	4,98	1,757
1,0	0,003	3,24	0,399	5,48	2,243
1,5	0,017	3,48	0,531	5,98	2,741
2,0	0,052	3,98	0,873	6,48	3,236

Pour les quatre derniers points, F est sensiblement égal à $x_a - x_n$: la courbe est confondue avec son asymptote donnée par la relation (16).

On voit ainsi l'intérêt qui s'attache à la détermination de la courbe (19) : elle permet, par une série de mesures effectuées après la série de n cycles de reptation, de déterminer d'une part, la susceptibilité composée S_{AB} et, d'autre part, le champ moyen de reptation $x_n h_r$.

Il faut naturellement tenir compte du traînage de fluctuations thermiques, en utilisant la formule (6). Désignons par t_0 la durée d'application du champ H_A au cours de chacun des n cycles de reptation, par t l'intervalle de temps séparant le commencement de la $n^{\text{ième}}$ application du champ H_A de la première mesure d'aimantation avant l'application du champ additionnel, par t' la durée totale d'application du champ additionnel h_a. La deuxième mesure d'aimantation est effectuée après retour du champ à la valeur H_A. L'accroissement d'aimantation cherché, égal à la différence entre les mesures d'aimantation précédentes, est donné par la relation

$$\Delta J = (S_A x_a - S_{AB} x_n) h_r + S\left(S_A \log\frac{t'}{t} + S_{AB} \log\frac{t}{t_0}\right), \tag{22}$$

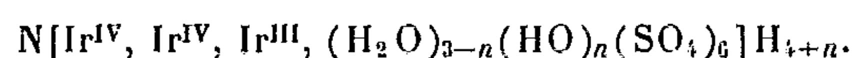
qui remplace la relation (16). Cette relation (22) est valable lorsque x_a est nettement plus grand que x_n et quand h_r est plus grand que $S\,(2 \log n)^{1/2}$.

(*) Séance du 27 avril 1959.
(1) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2668.
(2) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 49; 12, 1951, p. 339.
(3) J. C. BARBIER, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 84.
(4) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2441.
(5) Cette méthode nous a été indiquée par M. Paul Lévy.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Sur la structure des iridodisulfates.* Note (*) de M. **Marcel Delépine**.

L'auteur rappelle les conditions d'obtention des combinaisons d'iridium qu'il avait appelées autrefois iridodisulfates. Il montre que ce sont des complexes dans lesquels un atome d'azote est lié à trois atomes d'iridium, dont deux Ir^{IV} et un Ir^{III}. Leur formule générale serait celle de sels d'un acide



$$N[Ir^{IV}, Ir^{IV}, Ir^{III}, (H_2O)_{3-n}(HO)_n(SO_4)_6]H_{4+n}.$$

Il y a bien longtemps (en 1895), ayant observé l'insuffisance de la méthode de dosage de l'azote selon Kjeldahl dans les chloroplatinates de triméthylamine et d'ammoniaque ([1]), l'étude de ce phénomène me conduisit à la préparation de combinaisons complexes de l'iridium que j'appelai iridodisulfates ([2]). Le sel ammoniacal, produit initial de ces combinaisons, était obtenu en faisant réagir pendant plusieurs heures l'acide sulfurique *bouillant* sur du chloroiridite d'ammonium; c'était un complexe à acide sulfurique dissimulé donnant des solutions d'un vert magnifique, intense.

Si l'on part d'un chloroiridite potassique ou sodique, il faut ajouter du sulfate d'ammonium; autrement, on tombe sur des combinaisons apparentées au corps décrit autrefois par Lecoq de Boisbaudran ([3]).

Du sel ammoniacal, on peut passer à d'autres par action des alcalis (ou de la baryte, ou de l'hydroxyde de thallium).

Je considérai ces complexes comme sels d'un acide de constitution $[Ir(OH)(H_2O)(SO_4)_2]H_2$ dans lequel l'hydrogène acide se substituait par tiers d'atomes monovalents, pouvant aller de 2 à 4, 5, 6 et 7/3. Dans le dernier cas, il était fait état d'une tautomérisation possible de H_2O en OH^- et H^+ donnant un acide complexe $[Ir(OH)(OH)(SO_4)_2]H_3$ dont le sel potassique, par exemple, était en $K^{7/3}H^{2/3}$. A noter que le sel en $K^{7/3}$ n'était plus vert, mais brun.

D'autre part, dans une Note ultérieure ([4]), j'avais signalé que de la pyridine pouvait se substituer à H_2O de la première formule et, dans ce cas, les sels alcalins (avec NH_4, K ou Na) se limitaient à la composition $[Ir(OH)Py(SO_4)_2]M^{4/3}H^{2/3}$; les bases ne donnaient plus de complexe brun.

Cette façon de voir ne m'avait jamais satisfait et c'est pourquoi j'avais envisagé des modifications que je me bornerai à signaler, les détails devant paraître ailleurs.

Un premier point fut le suivant. Si l'on décompose une solution d'iridodisulfate de potassium ou de sodium par de la potasse ou de la soude étendue à l'ébullition, on sépare un oxyde très volumineux, noir, qui se rétracte fortement à la dessiccation et en formant des masses à cassure brillante. Cet oxyde chauffé dans l'acide sulfurique bouillant, régénère le complexe vert. Calciné, il perd l'eau et vers 550-600°, se détruit avec léger crépitement et ignition, souvent avec projection. Ceci m'a fait penser

que ce devait être une sorte de nitrure et, effectivement, il dégage un tiers d'atome d'azote pour un d'iridium quand on le décompose dans le vide.

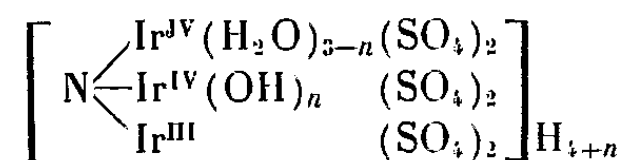
C'est un fait véritablement surprenant qu'il faille faire bouillir assez longuement (plusieurs heures) dans l'acide sulfurique concentré un composé d'iridium en présence d'un sel ammoniacal pour fixer de l'azote sur l'iridium. Dès lors, si l'on admet que l'azote soit fixé sur trois atomes d'iridium, sous forme d'une sorte de nitrure ou de nitrile (comme on le dit de l'acide nitrilotriacétique), on s'explique que les substitutions de l'acide par les métaux se fassent par tiers pour un atome d'iridium. Ce point admis, on pouvait écrire des formules telles que



desquelles dérivaient des sels, comprenant des valeurs entières d'atomes métalliques pour trois atomes d'iridium trivalent.

Mais cette transformation (que j'ai laissée dans l'article iridium du traité de *Chimie minérale* de Pascal, 2e édition, t. 19, p. 521-523) m'a paru insuffisante. J'avais entrepris, il y a plus de vingt ans, des recherches susceptibles d'expliquer l'arrêt à 4 et 7 M (M = une valence métallique). Il suffisait pour cela d'imaginer que les atomes d'iridium n'étaient pas tous trivalents comme dans les formules (A) et (B), et de supposer qu'il y en ait deux quadrivalents et un trivalent.

On peut alors écrire une formule générale de l'acide générateur des sels :



Les sels seraient des nitrures triiridio-IV.IV.III triaquohexasulfates.

Si, dans cette formule, on fait $n = 0, 1, 2, 3$, on aura un acide avec H_4, H_5, H_6, H_7. En fait, j'ai préparé les sels en H_2K_2, K_4, K_5, K_6, K_7.

Du même coup, l'arrêt à M_4 des dérivés pyridinés s'explique de lui-même, puisque dans la formule avec $n = 0$, les trois molécules d'eau sont remplacées par de la pyridine et qu'il n'y a plus la possibilité de la dissociation de ces molécules, puisqu'elles ont disparu.

Ce qui m'avait laissé croire tout au début de ces recherches que l'iridium était trivalent, c'était que les iridodisulfates ne libéraient pas d'iode par action d'un iodure alcalin alors qu'un chloroiridate libère exactement un atome d'iode par atome d'iridium dans les mêmes conditions; j'avais aussi mentionné que dans le sulfate complexe de Lecoq de Boisbaudran il y avait un atome d'iode pour trois d'iridium total ([3]). La résistance aux réducteurs se retrouve pour les iridodisulfates également vis-à-vis du sulfite acide de sodium, de l'hyposulfite de sodium, de l'hypophosphite de sodium, du nitrite. L'hydrosulfite, toutefois, donne une décoloration.

Malgré ces différences, j'avais fini par entreprendre des expériences démontrant une juxtaposition de deux valences. L'oxyde dont il est question plus haut est soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant un chlorure puissamment coloré en brun olivâtre foncé; il est susceptible de se combiner aux chlorures alcalins. Passant sur les difficultés rencontrées, j'ai pu obtenir un complexe auquel convient la composition

$$N[Ir_3(H_2O)_3Cl_{12}]K_4 + 4H_2O \quad \text{ou} \quad N[Ir_3(H_2O)_3Cl_8], 4ClK + 4H_2O.$$

Pour établir une telle formule, on décompose ce chlorosel en le chauffant au rouge sombre dans un courant d'hydrogène dans un tube de verre dont la partie terminale étirée contient du carbonate de sodium ou de potassium destinés à retenir le chlore lié à l'iridium, chlore que j'appelle chlore volatilisable. Les dosages ont donné les valeurs suivantes sur un chlorosel séché à l'air :

	Trouvé %.		Calculé %.
Ir	37,6	37,8	37,5
ClK	37,9	38,2	38,6
Cl volatilisable	18,3	17,6	18,3
Rapport $\frac{\text{atomes Cl volatilisable}}{\text{atomes Ir}}$	2,64	2,54	2,67 ou 8/3

On obtient donc huit atomes de Cl volatilisable pour trois atomes d'Ir, ce qui conduit à 2 Ir^{IV} + 1 Ir^{III}. Un rapport semblable a été trouvé pour un sel de césium.

Il en résulte pour le sel de potassium une formule telle que

$$N\begin{cases} Ir^{IV}(H_2O)Cl_3.ClK \\ Ir^{IV}(H_2O)Cl_3.ClK \\ Ir^{III}(H_2O)Cl_2(ClK)_2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \left[N\begin{cases} Ir^{IV}(H_2O)Cl_4 \\ Ir^{IV}(H_2O)Cl_4 \\ Ir^{III}(H_2O)Cl_4 \end{cases} \right] K_4$$

possédant 11 valences négatives, 8 fournies par les Cl et 3 par N, qui compensent les 11 valences positives des 3 Ir. Il est aisé de représenter le sel complexe comme formé de trois octaèdres selon Werner.

La coexistence de deux degrés d'oxydation dans des complexes a été admise depuis longtemps par Alfred Werner et coll. ([5]) dans certains composés ammoniés du cobalt, tels que

$$X_3\left[\begin{matrix} HO \\ (NH_3)_3 \end{matrix} Co^{IV} \begin{matrix} OH \\ O_2 \end{matrix} Co^{III} \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix} \right]$$

Werner les appelait cobalti-cobalte; Gmelin ([6]) les classe comme sels d'ammines à cobalt (III) et cobalt (IV).

Un motif qui m'avait entraîné à conserver la valence 3 fut aussi le fait de mesures de magnétisme dont je suis redevable à M. Pacault. Il fut trouvé un diamagnétisme net à l'iridodisulfate de potassium et à celui de baryum. En même temps, conformément à ce qu'on pouvait attendre, les aquopentachloroiridites $[Ir(H_2O)Cl_5]K_2$ et $(NH_4)_2$, ainsi

que le chloroiridite $[IrCl_6](NH_4)_3, H_2O$ furent trouvés diamagnétiques, tandis que des composés à iridium quadrivalent $[IrCl_6]Na_2$ et $(NH_4)_2$, ainsi que $[Ir(C_5H_5N)_2Cl_4]$ et un échantillon du type de Lecoq de Boisbaudran furent trouvés paramagnétiques. Le fait que furent diamagnétiques les complexes examinés est en faveur d'une pureté ayant écarté la présence de fer (ou d'autres matières paramagnétiques). Cela ne met que mieux en évidence la bizarrerie que les iridodisulfates (de Ba et K), bien que contenant deux Ir^{IV} et un Ir^{III} soient diamagnétiques. Il y a là des questions qui mériteraient d'être approfondies.

Je puis enfin ajouter que M. Klixbull-Jörgensen, qui s'intéresse très vivement aux complexes (au point de vue spectral principalement) a pu préparer un réducteur à base de vanadium II et de zinc II, $[(V.Zn)(H_2O)_6](SO_4)_2(NH_4)_2$ qui réduit exactement l'iridium-IV des iridodisulfates à l'état Ir-III; les variations des coefficients d'absorption à diverses longueurs d'onde de sel vert traité par ce réducteur ont donné des résultats correspondant à deux Ir^{IV} sur trois (avec une exactitude de 98 %). Cette confirmation est des plus intéressantes pour appuyer la structure proposée [7].

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 152; *Bull. Soc. Chim.*, (3), 13, 1895, p. 222.

(2) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 557; *Ibid.*, 149, 1909, p. 785; *Bull. Soc. Chim.*, (4), 5, 1909, p. 359; *Ibid.*, p. 1084 et 1126.

(3) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1525. Addition dans : *Titres et Travaux scientifiques* de 1921, p. 10, Imprimerie Maretheux, Paris.

(4) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 878.

(5) A. WERNER, *Ann. Chem.*, 375, 1910, p. 1 à 144.

(6) GMELIN, *Handbuch* (8e éd., 1930), Systemnummer 58 :Kobalt, p. 333-374.

(7) C. KLIXBULL-JÖRGENSEN, *Acta chem. Scand.*, 13, 1959, p. 196.

GÉOLOGIE. — *Sur les formations crétacées et tertiaires du Rio Fardes aux abords du Mencal (Province de Grenade, Andalousie)*. Note (*) de MM. **Paul Fallot**, **Jean Magné** et **Jacques Sigal**.

La Sierra de Baza est ceinturée au Sud, à l'Ouest, au Nord et au Nord-Est par des dépôts de remblaiement dont le terme supérieur plio-quaternaire est connu sous le nom de Formation de Guadix. La largeur de ce bassin est de l'ordre de 35 km; il en mesure environ 70 de l'Ouest-Sud-Ouest à l'Est-Nord-Est.

Ses dépôts détritiques les plus élevés, pratiquement horizontaux, se trouvent à une altitude d'environ 900-950 m.

Non loin de la terminaison orientale de la Sierra Arana qui les domine à l'Ouest, en émerge la montinsule calcaire principalement jurassique du Mencal, 1443 m.

La série de remblaiement qui l'entoure a été entamée par de nombreux cours d'eau qui, par le Guadiana Menor, s'écoulent vers le Guadalquivir.

L'un des principaux, le Rio Fardes, passe à 3-4 km au Sud-Est du Mencal.

Le fond de sa vallée est à 700 m, c'est-à-dire à plus de 200 m en contrebas de la série de remblaiement que ses affluents locaux entament aussi, tant au Nord-Est qu'au Sud-Est et au Sud du massif calcaire. Le substratum du Plio-Quaternaire est partout constitué de formations surtout marneuses ou quelquefois arénacées, extrêmement disloquées, du Crétacé et du Nummulitique, dont rien dans la région ne permettait de soupçonner l'existence et qui sont localement associées à du Trias.

Les microfaunes étudiées (J. M., J. S.) y révèlent les niveaux suivants :

Albien. — Dans le versant droit du Rio Fardes en face du Molino del Abad, des marnes sombres gris-verdâtre, rappelant par leurs tons certains aspects des marnes du Keuper ont fourni (J. M.) : *Ticinella roberti*, *Biticinella breggiensis* (= *Anom. breggiensis*), *Globigerina* cf. *planispira*, *Lenticulina* sp. et de nombreux arénacés dont *Glomospira* sp. *Ammodiscus* sp. *Trochammina* sp.

Il s'agit probablement d'Albien inférieur-moyen.

Cénomanien. — 4 km en aval, au Sud-Est du point coté 700, aux abords de la route des Baños de Alicun, des marnes verdâtres sombres, de même apparence ont fourni (J. S.) : *Rotalipora apenninica*, *Thalmanninella* sp. (senestres), *Rugoglobigerina* sp., *Planomalina buxtorfi* var. *involuta*, *Parrella* cf. *cheniourensis*, *Tristix*, *Cornuspira*, *Gyroidina* (petites), association qui indique le Cénomanien inférieur.

Des marnes identiques apparaissent, 3 km au Nord-Ouest de ce gisement dans la crête séparant le Barranco de la Teja de la Rambla de Olivares.

En amont de cette dernière, juste à l'aval de son confluent avec le Barranco de los Pilones, des couches claires de grain assez grossier avaient

fourni en 1956 une microfaune étudiée en plaques minces par l'un de nous (J. S.) et rapportée au Cénomanien.

Dans la vallée même du Rio Fardes, il semble qu'à ces termes marneux fassent suite des marno-calcaires gris-terne, lités, et d'aspect évoquant le Flysch, à hauteur du Cortijo del Gallego et même des dépots beaucoup plus détritiques, apparaissant dans la crête de la Teja à l'Est du Rio Fardes.

La première de ces formations couronne l'éperon du Cortijo del Gallego et ses couches, pendant au Nord, sont apparemment renversées sur des « couches rouges » du Sénonien-Paléocène qui constituent, vers l'Ouest, la Loma del Gallego.

Les lames minces provenant des couches grises litées n'ont révélé à M. Durand Delga que de grosses Globigérines à test mince, des spicules siliceux et *Pithonella* cf. *sphærica.*

Il s'agit de Cénomanien très élevé ou de Turonien inférieur.

Turonien. — Des dépôts beaucoup plus grossiers apparaissent à 2 km au Nord-Est du Cortijo del Gallego, vers le haut du versant droit du Rio Fardes, sous la série détritique récente. Il s'agit de conglomérats développés notamment à l'Ouest de la crête 882 (Nord de la Teja) et admettant des intercalations marno-calcaires. M. Durand Delga y a identifié en plaques minces : *Globotruncana* sp., *Pithonella conoïdea*, *Pithonella ovalis*, *Pithonella sphærica*, « *Rotalina* » *cayeuxi*, *Globigerina* sp., *Rugoglobigerina* sp. ainsi que des Textulariidés et autres arénacés. Il s'agirait ici très probablement de Turonien.

Il semble que ce soit à la partie inférieure du même complexe, mais moins détritique, que se rattachent des couches qui affleurent aux abords de la route des Bains d'Alicun et qui contiennent *Globotruncana* sp., peut-être *Rotalipora apenninica* (et alors il s'agirait de Cénomanien supérieur), *Pithonella ovalis*, *Pithonella sphærica* et de grosses Globigérines. On y reconnaît au microscope d'abondants débris de glauconie. Les bancs témoignent de disharmonies de plissement.

Turonien-Sénonien. — 100 à 150 m plus au Nord, après une zone couverte, on atteint une partie du versant où la route entame un ensemble de couches alternativement marneuses et conglomératiques pendant à 35° vers le Nord-Nord-Ouest et totalisant une soixantaine de mètres.

a. La couche topographiquement la plus basse contient *Globotruncana linnei*, *Gl. lapparenti*, *Gl. stuartiformis*, *Gl. fornicata*, *Gl. arca.* L'association correspond au Campanien.

b. Au-dessus viennent des marno-calcaires que *Glob. angusticarinata*, *Gl. linnei*, *Gl. sigali*, *Gl. sigali* var. conique, *Gl. lapparenti* datent du Sénonien inférieur, peut-être du Coniacien.

c. Après 4 m de conglomérat, un nouvel horizon marneux contient une microfaune très triturée analogue, à laquelle s'ajoute *Glob. sigali.* En dépit de sa très grande pauvreté on peut l'attribuer au Sénonien inférieur.

d. Viennent ensuite 4,50 m d'alternances de marnes et de conglomérats, suivies de 1,10 m de marno-calcaires et de marnes verdâtres. Ce dernier ensemble a fourni *Globotruncana helvetica*, *Gl. angusticarinata*, *Gl. linnei*, *Gl. convexa*, *Gl. sigali* (conique), *Gl. coronata* ainsi que des Globigérines et des Radiolaires. Ce niveau serait à rattacher au Turonien élevé ou plutôt au Coniacien inférieur. Le reste de la coupe visible totalise environ 12 m de conglomérats et marnes qui, lavés, se sont montrés stériles.

La série est donc renversée. Elle ne paraît pas se relier normalement à celle qui affleure 150 m à l'amont. Mais elle représente peut-être le prolongement du complexe détritique de la Teja.

Pour autant que les dislocations permettent d'en juger, le Cénomanien de ces régions paraît donc devenir détritique vers le haut et passer à un Turonien à bancs de poudingues, puis au Sénonien qui ne témoigne qu'au Campanien d'un retour à un faciès marneux, mais représenté par des couches grises relativement grossières et très différentes des « couches rouges » du Sénonien-Paléocène qui règnent largement au voisinage et sont pélagiques.

Sénonien-Paléocène. — Des marno-calcaires du type « couches rouges » sont entamées par tout le versant gauche du Rio Fardes entre le Budeo qui domine le Cortijo del Abad et la Loma del Gallego. Aux abords du Molino del Abad et au revers sud de la crête unissant la Loma del Gallego au Cortijo del Gallego, des lames de Trias bariolé s'y trouvent insérées, en relation, sans doute, avec des masses triasiques plus importantes encore qui règnent dans l'Atascadero au versant droit de la vallée. Vu leur faciès, ces « couches rouges » avaient été rapportées au Sénonien-Paléocène, mais des vérifications s'imposent encore.

Toujours versant droit, en face du Molino del Abad apparaissent des « couches rouges » analogues. Elles se sont avérées du Campanien supérieur, passant peut-être au Maestrichtien (J. M.) à *Globotruncana lapparenti lapparenti*, *Gl. fornicata*, *Gl. elevata* var. *stuartiformis*, *Gl. arca*, *Gl. contusa*, *Ventilabrella* cf. *eggeri*, *Gumbelina plummeræ*, *G. excolata.*

Du Nummulitique les avoisine, qui sera évoqué ailleurs.

Environ 4,500 km au Nord-Ouest de ce point, des « couches rouges » occupent la presque totalité du bassin de la Rambla de Olivares où nous avons vu qu'existe d'autre part du Gault-Cénomanien en marnes verdâtres sombres.

Au confluent du Rio de Olivares et du Barranco de los Pilones, vers la base des couches rouges des intercalations de plaquettes un peu détritiques ont fourni à l'un de nous (J. S.) dans un calcaire oolithique à ciment largement cristallin des *Globotruncana* monocarénées, des prismes d'Inocérames, des débris d'Échinodermes. A cette association dont le faciès évoque le Sénonien s'ajoutent des éléments clastiques divers : débris de phtanites, gravelles à Miliolidés et à *Fissurina ovalis* et calcaires finement cristallins.

Il est permis de penser que les couches rouges surmontant cet horizon appartiennent au moins pour leur partie inférieure au Sénonien.

Paléocène, Éocène inférieur. — Des « couches rouges » analogues règnent de part et d'autre de la vallée de Olivares, et notamment dans les crêtes séparant la basse Rambla de Olivares du chemin muletier de Pedro Martinez aux Bains d'Alicun, sur une largeur de plus de 1 km. Vers le haut de leur série, dans les crêtes cotées 810 et 803 qui dominent au Sud-Ouest le confluent des Rios de Olivares et Fardes, ces couches pendent au Nord et supportent une quarantaine de mètres de marno-calcaires gris lités à aspect de Flysch, mais très pauvres en grès. La route des Baños de Alicun à Villanueva de las Torres en coupe le prolongement méridional au pied de l'éperon de travertins quaternaires provenant de la source thermale. Les couches grises y comportent deux ensembles d'aspect identique séparés par une passée gréseuse de 0,50 m.

Les couches subordonnées aux grès ont fourni une microfaune paléocène où les formes planctoniques sont très prédominantes (J. M.) : *Globorotalia membranacea G. compressa*, *Truncorotalia* gr. *angulata*, *Globigerina lozanoi*, *Globig. aspensis*, *Globig. pseudobulloïdes*, *Globig. triloculinoïdes*, *Valvulineria* sp. *Lenticulina* sp.

Les grès correspondent à un calcaire finement détritique à *Globorotalia* et à Globigérines qui sont, les unes à test épais, les autres à test mince.

Quant aux assises supérieures à ce banc elles appartiennent encore au Paléocène (J. M.) et comportent, outre les formes précédentes, *Truncorotalia crassata* var. *æqua*, *T.* cf. *Velascoensis*, *Cibicides* sp. *Gyroidina* sp.

Le faciès « couches rouges » reparaît au-dessus de cet horizon tant au Nord du bas Rio de Olivares que dans le versant ouest du Rio Fardes où elles sont dominées par les masses calcaires du massif de la Serreta de Leiva et du Romeral. Le prolongement oriental de ces marno-calcaires règne encore dans le versant droit du Rio Fardes où ils supportent vers 860 m la base de la série de remblaiement culminant au Puntal Blanco (904 m).

Le lavage d'un échantillon de ces couches rouges prélevé à 200 m au Nord de la Maison dite sur la carte El Cortijo a donné la micro-faune suivante qui date l'Éocène inférieur : *Truncorotalia aragonensis*, *T. rex*, *T. naussi*, *Globigerina finlayi*, ne livrant ainsi que des formes planctoniques (J. M.).

Les marno-calcaires lités gris-terne semblent donc se montrer ici normalement intercalés dans une série de faciès « couches rouges ». Il en réapparaît d'analogues avec une riche et identique microfaune 7,5 km plus au Sud-Ouest, dans l'éperon du Cortijo de la Almida, mais dont la position par rapport aux marno-calcaires rouges n'est pas encore précisée. On y a défini (J. M.) : *T. membranacea*, *T. velascoensis*, *T. crassata*, *T.* cf. *acuta*, *T.* cf. *naussi*, *Globigerina aspensis*, *Globigerina gravelli*, *Glob. stainforthi*, *G. soldadoensis* qui caractérisent bien le Paléocène.

Éocène moyen et supérieur. — La série rouge du confluent des Rios

Fardes et de Olivares ne paraît pas limitée à l'Éocène inférieur. Elle règne au versant nord de ce dernier ravin, où elle est dominée par les escarpements jurassiques de la crête prolongeant la Serreta de Leiva. Plus de 150 m au-dessus du fond de la vallée elle révèle encore un beau Lutétien, sans doute assez élevé, dont la microfaune comporte (J. M.) : *Truncorotalia spinulosa*, *T. wilcoxensis*, *T. crassata*, *T. crassata* var. *densa*, *Globorotalia lehneri*, *Globigerina dissimilis*, *Gl. yeguaensis*, *Gl. linaperta*, *Globigerinoïdes orbiformis*, *Hantkenina liebusi*, *H. dublei*, *H.* gr. *mexicana*, etc., toutes formes pélagiques, le benthos se réduisant à quelques individus de *Cibicides cushmani*, *Uvigerina*, *Anomalina*, *Pseudoparrella*, auxquels s'ajoutent de rares Rosalines et Gumbelines remaniées.

Il y a donc des chances pour que toutes ces « couches rouges » faisant suite au Paléocène gris des crêtes 810-803 appartiennent en grande partie à l'Éocène inférieur et moyen pélagique.

Les « couches rouges » toujours couronnées par la masse jurassique du Romeral, semblent s'élever vers le Nord au flanc oriental de ce massif. Elles sont suivies par des couches grises qui, dans la zone d'altération, donnent des marnes mais qui, à l'état frais, correspondent à une formation marno-calcaire litée assez dure.

La route de Villanueva en entame les bancs jusqu'en face de la Peña del Fraile. Par leur aspect extérieur elles rappellent le Crétacé. Un prélèvement y a révélé au contraire un bel Éocène supérieur pélagique (J. M.) daté par : *Globigerina dissimilis*, *Gl. rotundata*, var. *jacksonensis*, *Gl.* cf. *ouachitaensis* var. *senilis*, *Globorotalia lehneri* (rare), *Hantkenina dumblei* (rare). Les formes benthoniques sont peu nombreuses, savoir : *Cassidulina subglobosa*, *Cibicides cushmani*, *C.* cf. *alleni*, *Siphonodosaria spinea*, *Gyroidina* sp.

Les rapports de cet horizon avec les couches rouges sont ambigus dans ce versant; mais en face, dans le flanc nord du Puntal Blanco, les couches rouges alternent vers le haut avec des marno-calcaires d'un gris verdâtre qui pendent au Nord, finissent par prédominer et règnent seuls aux abords de la Peña del Fraile, où leur contact anormal avec le Jurassique formant ce sommet, est suivi par un ravin. Au pied même des falaises calcaires les marnes ont donné *Hantkenina alabamensis*, *Cribrohantkenina* cf. *danvillensis*, *Globorotalia cocoensis* et *Discocyclina* sp. Il s'agit donc encore là d'Éocène supérieur, continuation probable de celui qu'entame la route 1 km plus à l'Ouest.

Oligocène. — Immédiatement à l'aval, c'est-à-dire au Nord de ce point, la vallée se rétrécit. Elle est dominée, à l'Est, par la Peña del Fraile dont les calcaires en atteignent le fond sur plus de 2 km. A l'Ouest, son versant constitué par des « couches rouges » et des marno-calcaires de l'Éocène supérieur, est aussi dominé par le Jurassique du Romeral. La série tendre, très disloquée est coupée par une grande lame de Trias bariolé orientée Sud-Est-Nord-Ouest. Immédiatement au Nord-Est de celle-ci réapparaissent des

couches panachées de marno-calcaires rouges et de minces lits clairs finement détritiques.

On y reconnaît, au contact du Trias, dans un calcaire organogène à débris triturés, d'abondantes Lépidocyclines, des Nummulites, des *Rotalia* pustuleuses, des Operculines ainsi que des débris de Dentales et d'Oursins, association qui définit indubitablement l'Oligocène. Quant aux « couches rouges » panachées de plaquettes claires qui font suite à ces assises, elles ne contiennent que des *Globoratolia* à parois épaisses, des Globigérines à test épais ainsi que des formes sénoniennes remaniées telles que *Globotruncana* sp. et des Globigérines à test mince.

Nous ne pouvons préciser leur position dans la série tertiaire.

Ainsi ce tronçon de la vallée du Rio Fardes fait-il apparaître une série marine, en grande partie pélagique, étendue du Gault à l'Oligocène, dont aucun équivalent n'est connu à plus de 100 km à la ronde.

(*) Séance du 4 mai 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Modules simpliciaux sur une algèbre simpliciale.* Note de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. Paul Montel.

On montre que dans la catégorie des modules simpliciaux sur une algèbre simpliciale il y a suffisamment d'objets injectifs.

On prend comme anneau de base l'anneau Z des entiers; la généralisation au cas d'un anneau commutatif avec élément unité est facile.

Définition 1. — Soit $\tilde{Z}$ l'algèbre simpliciale A telle que $A_q = Z$ pour toute dimension q, les applications de face $A_{q+1} \to A_q$ et les applications de dégénérescence $A_q \to A_{q+1}$ étant toutes égales à l'application identique de Z.

Une algèbre simpliciale A est dite « augmentée » si l'on s'est donné un homomorphisme d'algèbres simpliciales $\varepsilon : A \to \tilde{Z}$ tel que, pour chaque dimension q, l'unité 1_q soit appliquée dans l'unité. Un tel ε est défini par un homomorphisme d'algèbres $\varepsilon_0 : A_0 \to Z$, qui peut être choisi arbitrairement.

Définition 2. — Étant donnée une algèbre simpliciale A, on dit qu'un groupe abélien simplicial M est un A-module si l'on s'est donné un homomorphisme π du groupe abélien simplicial $A \otimes_Z M$ dans le groupe abélien simplicial M, de manière que

$$(1) \qquad \pi_q(1_q \otimes m_q) = m_q, \qquad \pi_q(a_q a'_q \otimes m_q) = \pi_q(a_q \otimes \pi_q(a'_q \otimes m_q)).$$

S'il n'y a pas de confusion possible, on écrira aussi $a_q . m_q$ au lieu de $\pi_q(a_q \otimes m_q)$.

Si (M, π) et (M', π') sont deux A-modules, on appelle morphisme de M dans M′ un homomorphisme simplicial $f : M \to M'$ tel que

$$(2) \qquad f(\pi_q(a_q \otimes m_q)) = \pi'_q(a_q \otimes f(m_q)).$$

On définit ainsi la catégorie $\mathcal{M}$ des A-modules. On voit facilement que c'est une *catégorie abélienne* au sens de Grothendieck ([1]).

Pour tout ensemble simplicial X et tout groupe abélien M, on notera $C^n(X; M)$ le groupe abélien des applications $u : X_n \to M$ (n-cochaînes de X à valeurs dans M). Considérons, en particulier, le cas où X est l'ensemble simplicial Δ_q défini comme suit : $(\Delta_q)_n$ est l'ensemble des suites d'entiers $(m_0, \ldots, m_n)$, telles que $0 \leq m_0 \leq \ldots \leq m_n \leq q$; les opérateurs de face d_i

et de dégénérescence s_i sont définis par

$$d_i(m_0, \ldots, m_n) = (m_0, \ldots, m_{i-1}, m_{i+1}, \ldots, m_n) \qquad (\text{pour } n \geqq 1),$$
$$s_i(m_0, \ldots, m_n) = (m_0, \ldots, m_{i-1}, m_i, m_i, m_{i+1}, \ldots, m_n).$$

Soit, d'autre part, $\lambda_i : (0, 1, \ldots, q) \to (0, 1, \ldots, q+1)$, l'application strictement croissante dont l'image ne contient pas i, et soit

$$\eta_i : \quad (0, 1, \ldots, q+1) \to (0, 1, \ldots, q)$$

la surjection croissante qui prend la même valeur sur i et $i+1$. Les applications λ_i et η_i induisent des applications simpliciales (notées encore λ_i et η_i) de Δ_q dans Δ_{q+1}, resp. de Δ_{q+1} dans Δ_q, à savoir

$$\lambda_i(m_0, \ldots, m_n) = (\lambda_i(m_0), \ldots, \lambda_i(m_n)),$$
$$\eta_i(m_0, \ldots, m_n) = (\eta_i(m_0), \ldots, \eta_i(m_n)).$$

On définit alors $d_i : C^n(\Delta_{q+1}; M) \to C^n(\Delta_q; M)$ comme l'application transposée de λ_i, et $s_i : C^n(\Delta_q; M) \to C^n(\Delta_{q+1}; M)$ comme l'application transposée de η_i. Munie des opérateurs d_i et s_i, la collection des $C^n(\Delta_q; M)$ (pour $q = 0, 1, \ldots$) est un groupe abélien simplicial, qu'on notera $C^n(M)$.

En s'inspirant d'un théorème classique d'Eilenberg-MacLane, on démontre la

Proposition 1. — *Pour tout ensemble simplicial* X *et tout groupe abélien* M, *il existe un isomorphisme naturel du groupe* $C^n(X; M)$ *sur le groupe* $\mathrm{Hom}(X, C^n(M))$ *des applications simpliciales de* X *dans* $C^n(M)$. *Si de plus* X *est un groupe abélien simplicial, les applications* $u : X_n \to M$ *qui correspondent aux homomorphismes simpliciaux* $X \to C^n(M)$ *par l'isomorphisme précédent sont précisément les homomorphismes du groupe abélien* X_n *dans le groupe abélien* M.

Revenons à l'algèbre simpliciale A; soit $\mathfrak{M}$ la catégorie des A-modules simpliciaux, et soit $\mathfrak{M}_n$ la catégorie des modules sur l'algèbre A_n. Soit alors M un objet de $\mathfrak{M}_n$; en appliquant la proposition 1, on voit facilement que la structure de A_n-module de M définit un homomorphisme simplicial

$$\pi : \quad A \otimes_{Z} C^n(M) \to C^n(M),$$

qui définit sur le groupe abélien simplicial $C^n(M)$ une structure d'algèbre simpliciale sur A; autrement dit, $C^n(M)$ est un objet de $\mathfrak{M}$. Il est immédiat que C^n est un foncteur covariant de la catégorie $\mathfrak{M}_n$ dans la catégorie $\mathfrak{M}$; ce foncteur est additif et exact. Considérons le foncteur S_n de la catégorie $\mathfrak{M}$ dans la catégorie $\mathfrak{M}_n$, qui à chaque A-module M associe le A_n-module M_n, et à chaque morphisme $f : M \to M'$ associe $S_n(f) = f_n : M_n \to M'_n$. La proposition 1 définit une bijection naturelle

$$\Phi : \quad \mathrm{Hom}_{\mathfrak{M}_n}(S_n(M), N) \leftrightarrow \mathrm{Hom}_{\mathfrak{M}}(M, C^n(N)) \qquad \text{pour} \quad M \in \mathfrak{M}, \qquad N \in \mathfrak{M}_n.$$

Donc S_n et C^n sont des « foncteurs adjoints » au sens de Kan ([2]). De plus, Φ est un isomorphisme de groupes abéliens.

Rappelons qu'un objet M d'une catégorie abélienne $\mathcal{C}$ est dit *injectif* si, pour toute suite exacte

$$o \to N_1 \to N_2 \to N_3 \to o$$

dans la catégorie $\mathcal{C}$, la suite

$$o \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(N_3, M) \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(N_2, M) \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(N_1, M) \to o$$

est exacte.

PROPOSITION 2. — *Si un objet* $I \in \mathfrak{M}_n$ *est injectif, l'objet* $C^n(I) \in M$ *est injectif.*

C'est une conséquence immédiate de la proposition 1.

THÉORÈME. — *Chaque objet de* $\mathfrak{M}$ *peut se plonger dans un objet injectif.*

Démonstration. — D'après Grothendieck [1], il y a un foncteur G_n de la catégorie des A_n-modules dans elle-même, et une transformation I_n du foncteur identique dans G_n, de manière que, pour tout A_n-module M, $I_n(M)$ soit un monomorphisme de M dans un module injectif $G_n(M)$. Soit alors M un A-module; le produit

$$\prod_n C^n(G_n(S_n(M)))$$

est un objet injectif de la catégorie $\mathfrak{M}$, puisque c'est un produit d'injectifs; les $I_n(S_n(M))$ induisent un monomorphisme de M dans $\prod_n C^n(G_n(S_n(M)))$, d'où le théorème.

Il résulte aussitôt de la proposition 2 que Φ définit des isomorphismes

$$\mathrm{Ext}^i_{\mathfrak{M}_n}(S_n(M), N) \approx \mathrm{Ext}^i_{\mathfrak{M}}(M, C^n(N)) \qquad \text{pour} \quad M \in \mathfrak{M}, \qquad N \in \mathfrak{M}_n.$$

Remarque. — Par un raisonnement analogue à celui d'Eilenberg-Cartan [3] on montre ceci : soit Γ un groupe simplicial; soit $Z(\Gamma)$ l'algèbre de ce groupe, et $I(\Gamma)$ le noyau de l'augmentation-unité $\varepsilon : Z(\Gamma) \to \tilde{Z}$. Alors, pour tout Γ-module simplicial C, l'ensemble $\mathrm{Ext}^1_{Z(\Gamma)}(I(\Gamma), C)$ est en correspondance bijective naturelle avec les classes d'extensions de groupes simpliciaux

$$o \to C \to X \to \Gamma \to (1)$$

qui sont relatives à la structure donnée de Γ-module de C.

(1) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 2e série, 9, 1957, p. 119-221.

(2) D. M. KAN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 87, 1958, p. 294-329.

(3) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra. Princeton Math. Series*, n° 19, Princeton University Press, 1956.

TOPOLOGIE. — *Sur les appuis d'une pyramide convexe et sur les polyèdres convexes sans sommet.* Note de M[lle] **Andrée Bastiani** et M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Cette Note, qui fait suite à deux Notes antérieures (1), répond à certaines questions qui se posent dans la théorie des polyèdres convexes de dimension infinie : étude des variétés d'appui, pyramides sans hyperplan d'appui *strict*, pyramides sans arêtes, polyèdres sans sommets.

1. *Sur les variétés d'appui d'une pyramide convexe.* — Soit E un espace vectoriel de dimension finie ou infinie sur le corps des réels, muni de la topologie fine. Soit C un cône convexe de sommet O.

Définition 1. — Une *variété d'appui* de C est un sous-espace vectoriel L qui contient, avec tout point x de la trace de C sur L, la facette de x dans C. Une *variété d'appui extrême* est une variété d'appui L qui est engendrée par la trace de C sur L. Une *variété d'appui stricte* est une variété d'appui L dont la trace sur C est réduite à la facette de O.

Pour que L soit variété d'appui de C, il faut et il suffit que L soit la facette du sommet du cône d'appui de C autour de cette variété L.

Définition 2. — Une *pyramide convexe propre* est une pyramide convexe P dont le cône d'appui autour de toute variété d'appui extrême de P est fermé.

Rappelons qu'une pyramide convexe est un cône convexe P tel que le cône d'appui en tout point x de P soit fermé. Il en résulte que le cône d'appui autour de la variété d'appui extrême *engendrée par une facette* est fermé. Une pyramide convexe n'est pas nécessairement propre [*voir* (2), exemple, p. 19-25]. La notion de pyramide propre est moins restrictive que celle de *pyramide convexe stricte*; pour une telle pyramide, le cône d'appui autour de *tout* sous-espace est fermé.

Théorème. — *Soit* P *une pyramide convexe propre,* L *une variété d'appui extrême de la trace de* P *sur un sous-espace* L′ *contenant* L *et différent de* L. *Il existe un hyperplan d'appui extrême de* P *contenant* L *et dont la trace sur* L′ *est un hyperplan d'appui extrême de* $P \cap L'$.

Corollaire 1. — *Une pyramide propre est l'intersection de ses appuis extrêmes* (un exemple donné dans 2 prouve qu'elle peut déjà être l'intersection d'une partie de ses appuis extrêmes).

Corollaire 2. — *Le cône d'appui d'une pyramide convexe propre autour d'une variété d'appui extrême* L *est l'intersection des appuis extrêmes limités par des hyperplans d'appui extrême contenant* L.

Théorème. — *Par toute facette* F *d'une pyramide convexe stricte* P, *il passe un hyperplan d'appui dont la trace sur* P *est la facette* F. *En particulier,* P *admet un hyperplan d'appui strict. Plus généralement, par toute variété d'appui* L *de* P *passe un hyperplan d'appui dont la trace sur* P *est* $L \cap P$.

Remarques. — Une pyramide convexe de dimension finie est stricte et propre. Une pyramide simpliciale de dimension infinie est propre et non stricte.

Conjecture. — Toute pyramide convexe stricte semble être l'intersection d'un ensemble fini de demi-espaces.

2. *Pyramides simpliciales généralisées.* — Soit E un espace vectoriel de dimension infinie, muni de la topologie fine; $(\omega_i)_{i\in I}$ une famille de formes linéaires sur E, incompatible et irréductible, $(e_i)_{i\in I}$ la pseudo-base associée qui engendre un sous-espace E′ de E.

Définition. — Soit S l'ensemble des points x de E tels que $\langle x, \omega_i\rangle \geq 0$, pour $i\in I$. On appellera S *pyramide simpliciale généralisée* dans le cas où le cône d'appui S_x en un point x de S est l'ensemble des y de E tels que $\langle y, \omega_j\rangle \geq 0$ pour tout indice j tel que $\langle x, \omega_j\rangle = 0$.

Les hyperplans $\langle x, \omega_i\rangle = 0$ *sont des hyperplans d'appui extrême de* S. *En général,* S *admet d'autres hyperplans d'appui extrême. Les facettes de dimension finie sont engendrées par des vecteurs de la pseudo-base.*

On définit un isomorphisme de E sur un sous-espace de R^I : $x \to (\omega_i(x))_{i\in I}$. A chaque vecteur e_i de la pseudo-base correspond un vecteur ε_i. Le sous-espace E′ de E est appliqué sur le sous-espace $R^{(I)}$, ensemble des points $x = (x_i)_{i\in I}$ tels que $x_i = 0$, sauf pour un ensemble fini d'indices. Une pyramide simpliciale généralisée est appliquée sur une section, par un sous-espace contenant $R^{(I)}$, du cône convexe C, ensemble des points $x\in R^I$ tels que $x_i = 0$ pour tout $i\in I$, sauf un ensemble fini; on montre que C *n'est pas une pyramide convexe.* Le sous-ensemble $[-1, +1]^I$ de R^I sera appelé *hypercube.* Il engendre le sous-espace R^I_b des applications à valeur bornée de I dans R. Les points extrémaux ou *sommets* de l'hypercube sont les points a pour lesquels $|a_i| = 1$. Le cône d'appui autour du sommet a tel que $a_i = -1$ pour tout $i\in I$ se déduit par translation du cône C, donc l'*hypercube n'est pas un polyèdre convexe.* Soit R^I_f le sous-espace engendré par les sommets de l'hypercube. C'est l'ensemble des points x tels que les x_i ne prennent qu'un nombre fini de valeurs différentes; R^I_f contient $R^{(I)}$.

Théorème. — *La trace de* C *sur* R^I_f *est une pyramide simpliciale généralisée* S.

La trace de S sur tout sous-espace de R^I_f contenant $R^{(I)}$ est une pyramide simpliciale généralisée :

a. La trace de S sur $R^{(I)}$ est une pyramide simpliciale ordinaire, enveloppe convexe de l'ensemble de ses arêtes et sans point intérieur.

b. Soit E_1 le sous-espace engendré par $R^{(I)}$ et le sommet a_1 tel que $(a_1)_i = 1$ pour tout $i\in I$; la pyramide obtenue S_1 est l'exemple considéré dans (²), où I était supposé dénombrable. S_1 *a un point intérieur; tout point non situé dans* $R^{(I)}$ *a une facette de codimension finie. Toutes les pyramides simpliciales généralisées qui possèdent un point intérieur et pour lesquelles la pseudo-base associée engendre un hyperplan sont isomorphes à* S_1. Soit H′

un hyperplan d'appui strict de la trace S′ de S_1 sur $R^{(I)}$; le cône d'appui de S_1 autour de H′ n'est pas fermé. *Si* I *est dénombrable*, S_1 *possède des hyperplans d'appui strict. Si* I *n'est pas dénombrable*, S_1 *ne possède pas d'hyperplan d'appui strict.* S_1 *est une pyramide propre mais non stricte.*

c. Soit E_2 le sous-espace engendré par $R^{(I)}$ et les sommets a_1 et a_2 tel que $(a_2)_i = 1$ pour tout $i \in I_1$ et $(a_2)_i = -1$ pour tout $i \in I_2$, où I_1 et I_2 sont deux parties infinies de I. Une base de E_2 est constituée des vecteurs $(\varepsilon_i)_{i \in I}$, a_1, a_2. La trace S_2 de S sur E_2 est une *pyramide simpliciale généralisée*. Le cône d'appui de S_2 autour du sous-espace $R^{(I)}$ est l'ensemble des points y tels que $y_1 + y_2 \geqq 0$, $y_1 - y_2 \geqq 0$, où y_1 et y_2 sont les coordonnées de y par rapport aux vecteurs a_1 et a_2 de la base considérée. Soit S'_2 la trace de S_2 sur l'hyperplan K défini par $y_1 = y_2$; K est hyperplan d'appui extrême de S; S'_2 *est une pyramide simpliciale généralisée dans* K, *pour laquelle la codimension du sous-espace* $R^{(I)}$ *engendré par la pseudo-base est* 1, *mais qui n'a pas de point intérieur. La facette d'un point non situé dans* $R^{(I)}$ *est de dimension infinie et de codimension infinie.*

3. *Polyèdres sans sommets.* — *a.* Reprenons les notations du début de 2. Soit H un hyperplan quelconque de E, H′ sa trace sur E′, S_H la trace de S sur H; S est une pyramide convexe dont les facettes de dimension finie ont pour réunion $S' \cap H'$, où S′ est la trace de S sur E′. En général, S_H n'est pas une pyramide simpliciale généralisée. Si $S' \cap H'$ est une facette de dimension k de S′, S_H *a des facettes de dimension inférieure ou égale à* k, *puis des facettes de dimension infinie*, lorsque S_H a des points situés dans le complémentaire de E′. Si H′ est variété d'appui strict de S′ et si S contient un point non situé dans E′, alors S_H *est une pyramide convexe sans arêtes dont tout point a une facette de dimension infinie* (de codimension finie dans le cas de l'exemple 2 *b*, de codimension infinie dans le cas de l'exemple 2 *c*); la trace de S_H sur un hyperplan affine parallèle à H′ sera un *polyèdre convexe pseudo-borné* P *sans point extrémal*; l'enveloppe convexe de P et du point O sera un *polyèdre convexe pseudo-borné ayant un seul point extrémal*; on obtiendra aussi une pyramide convexe sans arêtes qui engendre E en prenant la trace de S sur le demi-espace H^+ limité par l'hyperplan H et qui ne contient pas S′.

b. Soit A (resp. A_1) la trace de l'hypercube sur $R^{(I)}$ (resp. E_1); A_2 l'ensemble des points x de $R^{(I)}$ tels que $0 \leqq x_i \leqq 1$ pour tout $i \in I$. Alors, A, A_1, A_2 sont des *polyèdres convexes propres pseudo-bornés non stricts* (généralisations du cube). Toutes les facettes de A sont de codimension finie; A_1 possède des points extrémaux; A_2 est l'enveloppe convexe de ses points extrémaux.

(1) A. Bastiani, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1943; 248, 1959, p. 175.
(2) A. Bastiani, *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle*, 1958, p. 1901-1947.

TOPOLOGIE. — *Sur une propriété combinatoire des ensembles convexes.* Note (*) de M. **Claude Berge**, transmise par M. Georges Darmois.

Nous nous proposons de démontrer, dans un espace vectoriel topologique ordinaire [1], le théorème suivant qui, quoique d'origine topologique combinatoire (il s'appuie essentiellement sur le lemme de Sperner), est indépendant des considérations habituelles de dimensions.

Théorème. — *Soit, dans un ensemble convexe compact non vide* X, *une famille (finie ou non) d'ensembles convexes compacts* $(C_i/i\in I)$, *et deux entiers m et n tels que :* 1° *l'intersection de n quelconques des* C_i *est non vide*; 2° *la réunion de m quelconques des* C_i *recouvre* X.

Si $m \leqq n+1$, *alors l'intersection de toute la famille est non vide.*

1° Comme X est compact, il s'agit seulement de démontrer que l'intersection est non vide pour une sous-famille finie, soit par exemple : $C_1, C_2, \ldots, C_p$, avec p suffisamment grand. Nous allons tout d'abord supposer $p = m$. Comme $m-1 \leqq n$, l'intersection de $m-1$ quelconques des C_i est non vide, et il s'agit de démontrer que l'intersection de C_1, $C_2, \ldots, C_m$ est non vide.

Supposons qu'il n'en soit pas ainsi, et déduisons-en une contradiction. Considérons des points $a_1, a_2, \ldots, a_m$ tels que

$$a_k \in \bigcap_{i\neq k} C_i.$$

Considérons la fermeture convexe de l'ensemble des a_k, soit

$$S=[a_1, a_2, \ldots, a_m].$$

2° Montrons que S est un simplexe à $(m-1)$ dimensions, c'est-à-dire que les points $a_1, a_2, \ldots, a_m$ sont linéairement indépendants. Dans le cas contraire, ils engendrent un espace vectoriel de dimension $n' < m-1$; si l'on considère dans cet espace les convexes $C_i \cap S$, l'intersection de $m-1$ d'entre eux est non vide, donc *a fortiori*, l'intersection de $n'+1 \leqq m-1$ d'entre eux est non vide; d'où, d'après le théorème de Helly [2],

$$\bigcap_{i=1}^{m} (C_i \cap S) \neq \emptyset,$$

et l'intersection des C_i ne saurait être vide.

3° Ainsi, S est un $(m-1)$-simplexe, et l'ensemble fermé C_k contient la face S^k opposée au sommet a_k, puisque

$$i\neq k \;\Rightarrow\; a_i \in C_k.$$

Les C_k recouvrent S; on en conclut que l'intersection des C_i est non

vide, en vertu d'un corollaire célèbre du lemme de Sperner ([3]). D'où la contradiction cherchée.

4° Montrons maintenant que toute sous-famille $C_1, C_2, \ldots, C_p$ avec $p \geqq m$ a une intersection non vide. Ceci a été démontré pour $p = m$, et si c'est vrai pour $p = m + k - 1$, c'est encore vrai pour $p = m + k$ (en remplaçant m par p dans la démonstration précédente). Le théorème est donc complètement démontré.

COROLLAIRE. — *Considérons, dans un ensemble convexe compact non vide* X, *des ensembles convexes compacts* $C_1, C_2, \ldots, C_p$, *tels que :*

1° *la réunion de* $n + 1$ *quelconques des* C_i *recouvre* X;

2° *parmi* r *quelconques des* C_i, *on peut en trouver* n *dont l'intersection est non vide;*

3° $p \geqq \rho_n(r, s)$, *nombre de Ramsey d'ordre* n*;*

alors il existe s *ensembles convexes de la famille ayant une intersection non vide.*

Ceci se déduit immédiatement du résultat précédent et du théorème de Ramsey ([4]).

Les deux résultats énoncés sont des instruments de démonstration commodes pour un théorème géométrique de P. Erdos et pour un théorème minimax de M. Sion ([5]).

(*) Séance du 13 avril 1959.

([1]) C'est-à-dire : l'espace R^n, l'espace de Banach sur le corps des réels, ou tout autre espace vectoriel topologique qui induit sur une variété linéaire de dimension n la topologie de R^n.

([2]) *Cf.* par exemple A. HORN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 55, 1949, p. 923.

([3]) *Cf.* par exemple ALEXANDROF, *Combinatorial Topology*, 1, Graylock, p. 162; le corollaire s'énonce : *Si des fermés* $F_1, F_2, \ldots, F_m$ *recouvrent un* $(m - 1)$*-simplexe* $[a_1, \ldots, a_m]$, *et si* F_i *contient la face opposée à* a_i *(pour tout* i*), alors l'intersection des* F_i *est non vide.*

([4]) F. RAMSEY, *Proc. London Math. Soc.*, 30, 1930, p. 264.

([5]) *Cf.* BERGE, *Espaces topologiques, Fonctions multivoques*, Dunod, Paris, 1959, p. 219.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème ergodique ponctuel purement ensembliste.* Note (*) de M. **André Régnier**, présentée par M. Georges Darmois.

On donne un théorème purement ensembliste qui généralise le théorème ergodique de Birkhoff. Conséquences métriques.

Soit un ensemble $E \ni x$ et $\mathcal{C}$ une famille de parties de E qui contient les complémentaires et les réunions dénombrables d'ensembles lui appartenant. Soit T une application de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{C}$ qui conserve les différences et les réunions dénombrables; le $t^{\text{ième}}$ itéré T^t de T possède les mêmes propriétés. On pose $T^t X = X_t$ pour $t = 1, 2, \ldots$ et $X = X_0$. Un ensemble $C \in \mathcal{C}$ est dit invariant lorsque $C = C_t$ pour tout t. Soit $\mathcal{B}$ l'ensemble des fonctions numériques bornées qui sont $\mathcal{C}$-mesurables. L'indicatrice de X étant IX, T définit dans $\mathcal{B}$ une transformation linéaire unique par la condition $T(IX) = I(TX)$. On posera $T^t f = f_t$ pour $t = 1, 2, \ldots$ et $f = f_0$, puis $S^r = (1/r) \sum_{t=0}^{r-1} f_t$ et l'on cherchera, pour f donné, l'ensemble des x où S^r ne converge pas.

Lemme I. — $\overline{E} = \varliminf_{t=\infty} E_t = \varlimsup_{t=\infty} E_t$ *est le plus grand des ensembles invariants.*

Lemme II. — *Pour tout t et tout ensemble invariant* C, *on a*

$$IC = I(C \cap X_t) + IC.I(E - X)_t.$$

Pour $X \in \mathcal{C}$ et $\varepsilon > 0$ posons

$$H(X, \varepsilon) = \left\{ x : \varlimsup_{r=\infty} \frac{1}{r} \sum_{0}^{r=1} IX_t(n) \geqq \varepsilon \right\}.$$

Lemme III. — *Soit* $f \in \mathcal{B}$, $M = \sup_{x \in E} |f(n)|$, C *invariant, l et l' nombres réels tels que*

$$-M \leqq l' < l \leqq M, \qquad A^{m,l} = \left\{ x : \sup_{r<m} S^r(n) \leqq l \right\},$$
$$B^{m,l'} = \left\{ x : \inf_{r<m} S^r(n) \geqq l' \right\}.$$

On a alors pour tout $m > 0$,

$$C = H\left[C \cap (A^{m,l} \cup B^{m,l'}), \frac{l - l'}{4M} \right].$$

Théorème I. — *Soit* $f \in \mathcal{B}$ *et* C *l'ensemble des x pour lesquels* $S^r(n)$ *ne converge pas lorsque* $r \to \infty$. *Il existe dans* $\mathcal{C}$ *une famille dénombrable d'ensembles* $X^{m,i}$ *et sur* $]0, 1/2]$ *un ensemble dénombrable* $\{\varepsilon_i\}$ *tels que* : 1° $X^{m,i} \subset C$ *pour tout m et tout i*; 2° $X^{m,i} \downarrow \emptyset$ *pour chaque i lorsque* $m \to \infty$; 3° $H(X^{m,i}, \varepsilon_i)$ *ne dépend pas de m*; $C = \bigcup_i H(X^{m,i}, \varepsilon_i)$ *pour chaque m.*

THÉORÈME II. — *Soit une famille d'ensembles* $\mathcal{J}$ *telle que* : 1° $\mathcal{J} \subset \mathcal{C}$; 2° $\mathcal{C} \ni Y \subset X \in \mathcal{J}$ *entraîne* $Y \in \mathcal{J}$; 3° $X^i \in \mathcal{J}$, $(i = 1, 2, \ldots)$ *entraîne* $\bigcup_i X^i \in \mathcal{J}$. *Si pour tout* $\varepsilon > 0$ *et tout famille d'ensembles* $X^m \in \mathcal{C}$ *qui* $\downarrow \emptyset$ *on a* $\bigcap_m H(X^m, \varepsilon) \in \mathcal{J}$, *alors, pour chaque* $f \in \mathcal{B}$, $S^r(n)$ *converge sauf pour les points d'un ensemble appartenant à* $\mathcal{J}$.

THÉORÈME III. — *Soit* $m(X)$ *une mesure finie définie sur* $\mathcal{C}$; *les deux propositions suivantes sont équivalentes :*

1° *Si* $X \downarrow \emptyset$, *alors* $\varlimsup_{r=\infty} (1/r) \sum_{0}^{r-1} m(X_i) \downarrow 0$;

2° *Pour chaque* $f \in \mathcal{B}$ *l'ensemble des points où* S^r *ne converge pas est de* m*-mesure nulle.*

(*) Séance du 4 mai 1959.

THÉORIE DE L'INTÉGRATION. — *Sur la limite des intégrales d'une suite de fonctions et sur un certain espace vectoriel de fonctions.* Note de M. **Daniel Dugué**, présentée par M. Georges Darmois.

1. On sait que si $f_m(x)$ est une suite de fonctions mesurables-L définies sur $[0, 1]$ et tendant en tout point de cet ensemble vers une fonction $f(x)$, on peut conclure que

$$\lim_{m=\infty} \int_0^1 f_m(x)\,dx = \int_0^1 f(x)\,dx$$

moyennant *une condition supplémentaire de voisinage.*

La condition classique est que $|f_m(x)| < F(x)$ avec $\int_0^1 F(x)\,dx < \infty$ quel que soit m. Cette condition suffisante n'est nullement nécessaire comme le montre la suite de fonctions $f_m(x)$ où

$$\begin{aligned} f_m(x) &= 0 \quad \text{si} \quad x = 0 \quad \text{et si} \quad \frac{1}{m} \leqq x \leqq 1 \\ &= \frac{2m}{\log m} \quad \text{si} \quad x = \frac{1}{2m} \end{aligned}$$

et étant linéaire pour $0 < x < 1/2m$ et $1/2m < x < 1/m$.

Le théorème suivant permet d'affirmer la convergence de $\int_0^1 f_m(x)\,dx$ vers $\int_0^1 f(x)\,dx$ pour un voisinage plus large.

Théorème I. — *En posant* $I_{m,n} = \int_{E_n^{(m)}} f_m(x)\,dx$ ($E_n^{(m)}$ *étant l'ensemble des* x *où* $|f(x)| < n$), *si pour tout* m *on a* $\lim_{n\to\infty} I_{m,n} = I_m$, *si* $f_m(x)$ *converge en mesure vers* $f(x)$ *et si la suite de fonctions* $\varphi_m(t) = \int_0^1 e^{itf_m(x)}dx$ *est également dérivable pour* $t = 0$ [*c'est-à-dire si pour tout* ε *il existe* τ *tel que pour* $|t| < \tau$ *on ait quel que soit* m :
$|[\varphi_m(t) - 1]/t - \varphi'_m(0)| < \varepsilon$] *alors* I_m *tend vers une limite* I *et l'on a* $\lim_{n\to\infty}\int_{E_n} f(x)\,dx = I$ *avec* E_n *égal à l'ensemble des* x *où* $|f(x)| < n$.

On a également l'énoncé suivant qui donne un voisinage défini d'une autre façon que le précédent :

Théorème II. — $f_m(x)$ *tendant toujours en mesure vers* $f(x)$, *les conditions d'égale dérivabilité du théorème précédent* [*et, par suite, la convergence des* I_m *vers une limite* I *égale à* $\lim_{n\to\infty}\int_{E_n} f(x)\,dx$] *sont remplies si :*

1° $|f_m(x)| < F(x)$ avec $\lim_{y\to\infty} y\left[\operatorname{mes}_x E(x;\, F(x) > y)\right] = 0$;

2° *les* $I_{m,n}$ *tendent également en* m *vers* I_m (*c'est-à-dire que* ε *étant donné, il existe* N *tel que* $n > N$ *entraîne pour tout* m : $|I_{m,n} - I_m| < \varepsilon$).

2. L'énoncé du théorème II permet de définir un espace vectoriel topologique dont les éléments sont les fonctions $f(x)$ mesurables-L sur [o, 1] et telles que

$$\lim_{y\to\infty} y\Big[\operatorname{mes}_x E(x;\,|f(x)|>y)\Big]=0.$$

La convergence est la convergence en mesure. La norme étant incompatible avec la convergence en mesure cet espace, qui est complet, n'est pas un espace de Banach. On peut toutefois associer à chaque $f(x)$ la grandeur suivante :

$$M(f(x))=\max_{0\leq y<\infty} y\Big[\operatorname{mes}_x E(x;\,|f(x)|>y)\Big].$$

On voit aisément que $M(f(x))$ possède les deux propriétés suivantes :

$$M(\alpha f(x))=|\alpha|M(f(x)) \qquad \text{et} \qquad M(f_1+f_2+\ldots+f_n)\leqq n[M(f_1)+M(f_2)+\ldots+M(f_n)].$$

Cet espace contient naturellement l'espace L_1. Dans une conférence au Séminaire du Calcul des probabilités je l'ai appelé espace hypo-L_1.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE GLOBALE. — *Extension des équations de Codazzi et des conditions de rigidité à des surfaces convexes différentiables de classe* C^n $(n < 3)$. Note de Mme **Simone Baudoin-Gohier**, présentée par M. Henri Villat.

Introduction. — Dans les problèmes de plongement et de rigidité des variétés différentiables S à deux dimensions de E^3 [1], la condition d'intégrabilité de la forme de Pfaff exprimant $d\xi$ (ξ étant le vecteur unitaire normal à la variété) se traduit par les relations de Codazzi :

$$(1)\qquad \Gamma^3_{ik,l} - \Gamma^3_{il,k} = 0 \qquad (i, k, l = 1, 2),$$

où les $\Gamma^3_{ik,l}$ sont les dérivées covariantes des symboles de Christoffel de plongement, par rapport à deux paramètres u^1 et u^2. Ces relations exigent $S \in C^3$ (trois fois continûment différentiable).

Cependant, en passant des dérivées covariantes aux dérivées ordinaires, on peut représenter ces relations sous une forme intégrale à l'aide de la formule de Stokes. Sous cette forme ces équations ne requièrent plus que l'existence de dérivées extérieures au sens de Cartan [2] lesquelles peuvent exister sans que les dérivées ordinaires existent elles-mêmes, car la dérivation extérieure est autonome par rapport à la dérivation classique. Dans ces conditions A. Wintner [3] est parvenu à ce résultat : les équations de Codazzi ont un sens pour les surfaces C^2.

Dans la présente Note nous montrons comment l'intégrale de Herglotz, qui permet de prouver la rigidité globale de surfaces à courbure de Gauss positive, closes ou avec bords, conserve elle aussi un sens dans les mêmes conditions élargies de différentiabilité. Enfin nous évoquerons seulement les possibilités d'extension, à des surfaces $C^n (n < 2)$, des équations citées.

1. En désignant par $r\,(u^1 u^2)$ une représentation paramétrique de classe C^2 de la surface S, on désigne par $g_{ik} = (r_i r_k)$ les composantes du tenseur de la première forme fondamentale. On pose

$$g = \| g_{ik} \|, \qquad b_{ik} = \frac{\Gamma^3_{ik}}{\sqrt{g}}, \qquad K = \| b_{ik} \|,$$

K n'est fonction que des g_{ik}; les b_{ik} satisfont en outre aux équations de Codazzi. A. Wintner [3] a montré qu'on pouvait les écrire sous la forme suivante :

$$(2)\qquad \oint b_{11}\,du^1 + b_{12}\,du^2 = \iint_\Delta (\Gamma^2_{22}\,b_{11} - 2\Gamma^2_{12}\,b_{12} + \Gamma^2_{11}\,b_{22})\,du^1\,du^2,$$

$$(3)\qquad \oint b_{12}\,du^1 + b_{22}\,du^2 = \iint_\Delta -(\Gamma^1_{22}\,b_{11} - 2\Gamma^1_{12}\,b_{12} + \Gamma^1_{11}\,b_{22})\,du^1\,du^2,$$

où Δ est un domaine connexe ayant pour contour une courbe de Jordan positivement orientée, C^1, par morceaux, et où les termes de droite sont des fonctions continues. Ces équations ont donc un sens pour $S \in C^2$.

2. De ces équations on peut passer directement à la formule de Herglotz en effectuant les opérations suivantes :

a. D'après Cartan ([2]), si $\omega = P\,dx + Q\,dy$ est une forme de Pfaff à deux variables et à coefficients continus, de dérivée extérieure $\omega' = R\,[dx\,dy]$ et si $f \in C^1$, on a

$$\oint f\omega = \iint (fR + Qf'_x - Pf'_y)\,dx\,dy,$$

on peut multiplier de cette façon (2) par rr_2 et (3) par rr_1.

b. On ajoute ensuite les deux équations obtenues et après élimination des symboles Γ^l_{jk} à l'aide des relations

$$r_{ij} = \Gamma^h_{ij}\,e_h \qquad (e_1 = r_1,\; e_2 = r_2,\; e_3 = \xi),$$

on obtient

$$(4) \qquad \oint r(\xi \wedge d\xi) = 2 \iint (K(\xi r) + H)\,dS,$$

dS désignant l'élément d'aire et H la courbure moyenne.

(4) donne l'équation de Minkowski pour une surface close, et aussi l'intégrale de Herglotz lorsqu'on écrit la même équation pour une seconde surface S^* isométrique, sur le domaine correspondant par l'isométrie à Δ, et qu'on combine les deux équations obtenues.

3. Pour démontrer la rigidité globale d'une surface on s'appuie sur le théorème : les deux premières formes fondamentales déterminent une surface à une transformation orthogonale près si les g_{ik} et les Γ^3_{ik} satisfont aux équations de Gauss et de Codazzi.

P. Hartman et A. Wintner ([4]) ont démontré que ce théorème est vrai si les g_{ij} sont de classe C^1, si les Γ^3_{ik} sont continus, et la surface ainsi définie appartient à la classe C^2.

Des paragraphes 1, 2 et 3 on peut donc conclure que : *tous les théorèmes de rigidité globale des surfaces convexes avec ou sans bord sont valables pour les surfaces de classe* C^n, $n \geq 2$ (et non $n \geq 3$).

4. En réalité pour une variété à deux dimensions plongée dans E^3, une seule équation, vectorielle, exprime la condition d'intégrabilité de la forme de Pfaff. Les deux équations classiques de Codazzi sont obtenues en projetant sur r_1 et r_2 cette équation vectorielle. On peut montrer que si l'on a partout $r_1 \wedge r_2 \neq 0$, l'équation (4) est équivalente à cette condition. Or l'équation (4) a un sens pour une classe de surfaces plus large que la classe C^2. En effet, A. Wintner et P. Hartman ([4]) ont montré qu'une surface $\in C^1$ possédant une courbure moyenne continue n'est pas nécessairement $\in C^2$. Tous les autres termes de (4) ont un sens pour $S \in C^1$.

Donc pour toute S $\in C^1$ à H continue les équations de Gauss, Codazzi et Herglotz ont un sens, bien que les coefficients de la deuxième forme fondamentale ne puissent être définis. Or H. Busemann et W. Feller [5] ont montré que, sous la seule condition de convexité, et sauf sur un ensemble de mesure nulle, une surface est deux fois différentiable, mais que les dérivées secondes sont bornées (non forcément continues). Si l'on désigne par $\mathcal{C}$ la classe de ces surfaces et par $\mathcal{H}$ la classe des surfaces à H continue, pour les surfaces $\in \mathcal{C} \cap \mathcal{H}$ les équations précédentes auront encore un sens.

(1) Mme BAUDOIN-GOHIER, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, (3), 75, fasc. 3, 1958, p. 167.
(2) É. CARTAN, *Leçons sur les invariants intégraux*, Paris, 1922.
(3) A. WINTNER, *Amer. J. Math.*, 78, 1956.
(4) P. HARTMAN et A. WINTNER, *Amer. J. Math.*, 72, 1950.
(5) H. BUSEMANN et W. FELLER, *Acta Mathematica*, 66, 1936.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Conditionnement d'un système d'équations linéaires.* Note de M. Noël Gastinel, présentée par M. Joseph Perès.

Essai de définition du conditionnement d'un système indépendamment de la méthode de résolution adoptée, par l'intermédiaire de différentes normes.

1. Dans l'espace vectoriel R^n, des vecteurs-colonne x, d'éléments (ξ_i) $(i = 1, \ldots, n)$, on utilise en analyse numérique, trois normes, topologiquement équivalentes :

$$\varphi_1(x) = \| x \| = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \xi_i^2},$$

$$\varphi_2(x) = \Phi(x) = \sum_{i=1}^{i=n} |\xi_i|,$$

$$\varphi_3(x) = \mathfrak{M}(x) = \operatorname*{Max}_{1=i,\ldots,n} |\xi_i|.$$

2. Si A est une matrice non singulière les rapports $(x \neq 0)$:

$$r(\varphi_i, \varphi_j, A, x) = \frac{\varphi_i(Ax)}{\varphi_j(x)} \qquad (i, j = 1, 2, 3)$$

restent compris entre deux bornes strictement positives μ_r et $\mathfrak{M}_r$. Ordinairement on porte surtout l'attention au cas $i = 1$, $j = 1$ pour lequel le rapport précédent devient $\| Ax \| / \| x \|$ et les deux bornes $\sqrt{\lambda_1}$ et $\sqrt{\lambda_n}$, λ_1 et λ_n étant les plus petite et plus grande valeurs propres de la matrice $A^T.A$.

3. Comme autre exemple on a étudié [1] le rapport

$$r(\varphi_2, \varphi_1, A, x) = \frac{\Phi(Ax)}{\| x \|},$$

on a posé

$$m_A = \min_{x \neq 0} \frac{\Phi(Ax)}{\| x \|}, \qquad M_A = \operatorname*{Max}_{x \neq 0} \frac{\Phi(Ax)}{\| x \|}$$

et prouvé les propriétés suivantes :

a. Pour un système linéaire $Ax - b = 0$, dont x^* est la solution unique

$$\sqrt{\lambda_1} \leq m_A \leq \frac{\Phi(Ax - b)}{\| x^* - x \|} \leq M_A \leq \sqrt{n \lambda_n},$$

les inégalités sont en général strictes. Si l'on sait $0 < \eta_1 \leq \Phi(Ax - b) \leq \eta_2$ en prenant x comme solution du système, on peut commettre des erreurs dont les extrémums, en norme φ_1 sont

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\eta_2}{m_A}, \qquad \varepsilon_{\min} = \frac{\eta_1}{M_A}, \qquad \frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon_{\min}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{M_A}{m_A}.$$

On connaît en général l'ordre de grandeur η de Φ ($Ax - b$) et l'on prend $\eta = \eta_1 = \eta_2$; d'où $\varepsilon_{max}/\varepsilon_{min} = M_A/m_A$.

b. Si $N(A) = \sqrt{\sum_{i,j} a_{ij}^2}$, $\mu_0(A) = \min_{i=1,\ldots,n} \sqrt{\sum_{j=1}^{j=n} a_{ij}^2}$ pour

$$A = (a_{ij}) \qquad (i, j = 1, \ldots, n).$$

On a le théorème :

Pour une matrice A *non singulière* $m_A/M_A \leqq \mu_0(A)/N(A)$ *et, une condition nécessaire et suffisante pour que* A *soit orthogonale en lignes est que* $m_A/M_A = \mu_0(A)/N(A)$.

Si l'on pose $C_A = (m_A/M_A)[N(A)/\mu_0(A)]$, on prouve $0 \leqq C_A \leqq 1$ pour une matrice A quelconque et que les conditions $C_A = 0$ ou $C_A = 1$ sont nécessaires et suffisantes pour assurer soit la singularité soit l'orthogonalité en lignes.

4. Pour définir le conditionnement d'un système linéaire $Ax - b = 0$, on a proposé ceci : On cherche à savoir, si faisant varier de très peu les éléments de A la solution *exacte* du système ainsi varié : $(A + \delta A)x - b = 0$ diffère de beaucoup ou de peu de la solution *exacte* de $Ax - b = 0$: c'est le point de vue de Turing [2] ou de Lonseth [3] et d'autres auteurs. Ce point de vue s'est révélé d'une utilisation assez mal commode vu la difficulté de le formuler très précisément. Nous proposons celui-ci : chercher à savoir si le fait qu'une norme de $Ax - b$, soit $\varphi_i(Ax - b) = \varepsilon$, soit faible, peut ou non entraîner de grandes variations dans une norme de $x^* - x$ soit $\varphi_j(x^* - x)$. Il nous semble donc intéressant de rattacher le « conditionnement » d'un système au rapport des valeurs extrêmes de $\varphi_j(x^* - x)$ si $\varphi_i(Ax - b) = \varepsilon$ donné, c'est-à-dire au rapport des μ_r et $\mathfrak{M}_r$. Au point de vue géométrique, les lieux des points (x) tels que $\varphi_i(Ax - b) = \varepsilon$ sont des ensembles $P_i(Ax - b, \varepsilon)$ ayant (x^*) comme centre de symétrie.

Il est clair que le rapport dont on parle est attaché à la forme de cet ensemble et représente le rapport des valeurs extrêmes de $\varphi_j(x^* - x)$ sur $P_i(Ax - b, \varepsilon)$.

5. Le théorème du 3 *b* nous sollicite, par exemple, de définir un conditionnement par

$$C_A = \frac{m_A}{M_A}\frac{N(A)}{\mu_0(A)},$$

les propriétés suivantes sont établies :

a. Si Q est une matrice orthonormale $(Q.Q^T = I)$:

$$C_{AQ} = C_A.$$

b. A, B étant deux matrices non singulières d'ordre *n* :

$$C_{AB} \geqq \sqrt{n}\, C_A C_B \frac{\mu_0(A)}{N(A)}\frac{\mu_0(B)}{N(B)}\frac{N(AB)}{\mu_0(AB)}.$$

c. Pour A non singulière d'ordre n :

$$1 \geqq n \, C_A C_{A^{-1}} \frac{\mu_0(A)}{N(A)} \frac{\mu_0(A^{-1})}{N(A^{-1})}.$$

6. Comme utilisation de C_A on a trouvé que :

1° Si le système $Ax - b = 0$ est remplacé par $A'x' - b' = 0$ avec $A' = JA$, $b' = JB$ et $J = (J_{ij})$ et

$$J_{ij} = 1 \quad \text{si} \quad i = j,$$
$$J_{ij} = 0 \quad \text{si} \quad i \neq j \quad \text{et} \quad j \neq 1,$$
$$J_{ij} = -\frac{a_{i1}}{a_{11}} \quad \text{si} \quad j = 1 \quad \text{et} \quad i = 2, \ldots, n.$$

Pour que $C_{A'} \geqq C_A$ il suffit

$$\frac{|a_{11}|}{\sum_{j=2}^{j=n} |a_{ij}|} \geqq \frac{M(A)}{\mu_0(A)},$$

ce résultat importe pour étudier l'évolution de C_A dans une résolution par élimination.

2° Pour des matrices particulières

a. Matrice d'interpolation C_n d'une dérivée seconde : citée par Todd [4] :

$$C_{C_n} \simeq 1{,}8 n^{-\frac{3}{2}}.$$

b. Matrice H_n de Hilbert : citée par Todd [5] aussi :

$$C_{H_n} \simeq A n^{\frac{3}{2}} \sqrt{\operatorname{Log} n} \, e^{-nB} \qquad (A, B \text{ Cte} > 0).$$

(1) N. Gastinel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2571.
(2) Turing, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 1, 1948, p. 287-308.
(3) Lonseth, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 62, 1947, p. 193-212.
(4) Todd, *N. B. S. Appl. Math. S.*, 39, 1954, p. 112.
(5) Todd, *loc. cit.*, 1954, p. 109.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement turbulent de l'air dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note de Mlle **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Un tunnel plus large que celui utilisé par J. Laufer (1) est décrit; les distributions des vitesses moyennes et des valeurs efficaces des fluctuations longitudinales de vitesse sont indiquées à diverses distances de l'entrée du tunnel.

L'installation, réalisée principalement avec M. Roger Depassel, comprend:

— des filtres à poussières en papier d'alfa et d'amiante [*cf.* (5)];

— un premier nid d'abeilles à maille carrée de 3 cm de côté ayant 15 cm de profondeur, 1,44 m de largeur et 2,40 m de hauteur;

— un convergent de rapport de contraction latérale égal à 8;

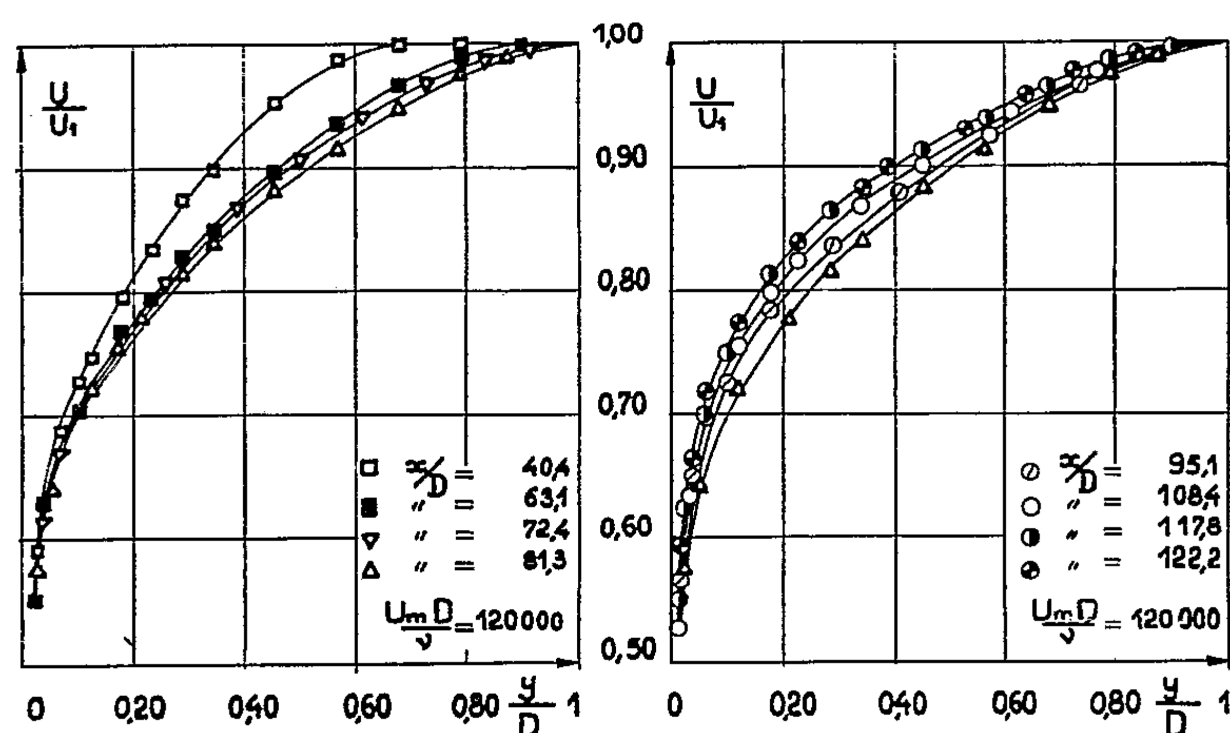


Fig. 1.

— le tunnel de section rectangulaire constante 0,18 × 2,40 m et de 12 m de longueur; l'équidistance des parois latérales est assurée à 2 °/₀₀ près; à l'entrée même du tunnel, est placé un second nid d'abeilles à maille carrée de 2,5 cm de côté et de 23,5 cm de profondeur; à sa suite, une bande de 20 cm de papier rugueux est collée sur toute la hauteur de chacune des parois latérales;

— un ventilateur hélicoïde contrarotatif alimenté par un groupe Ward-Léonard et équipé d'une régulation à 2 °/₀₀ près; la vitesse de l'air est réglable de 5 à 42 m/s.

Les fluctuations de vitesse sont étudiées avec un anémomètre à « intensité constante »; le montage est réalisé selon (3) avec cependant l'emploi d'une alimentation stabilisée pour le chauffage du fil et d'un amplificateur pour l'introduction du signal carré; les fils en platine de 2 ou 4 μ de diamètre, de 0,4 mm de longueur sont étalonnés directement [*cf.* (6)] dans le tunnel ou dans une soufflerie auxiliaire [*cf.* (5)]. Des recoupements sont

faits avec l'anémomètre à « température constante » décrit dans [4] : l'écart est de l'ordre de ± 5 % (± 2 % seulement au centre du tunnel).

La bidimensionnalité et la symétrie de l'écoulement sont réalisées

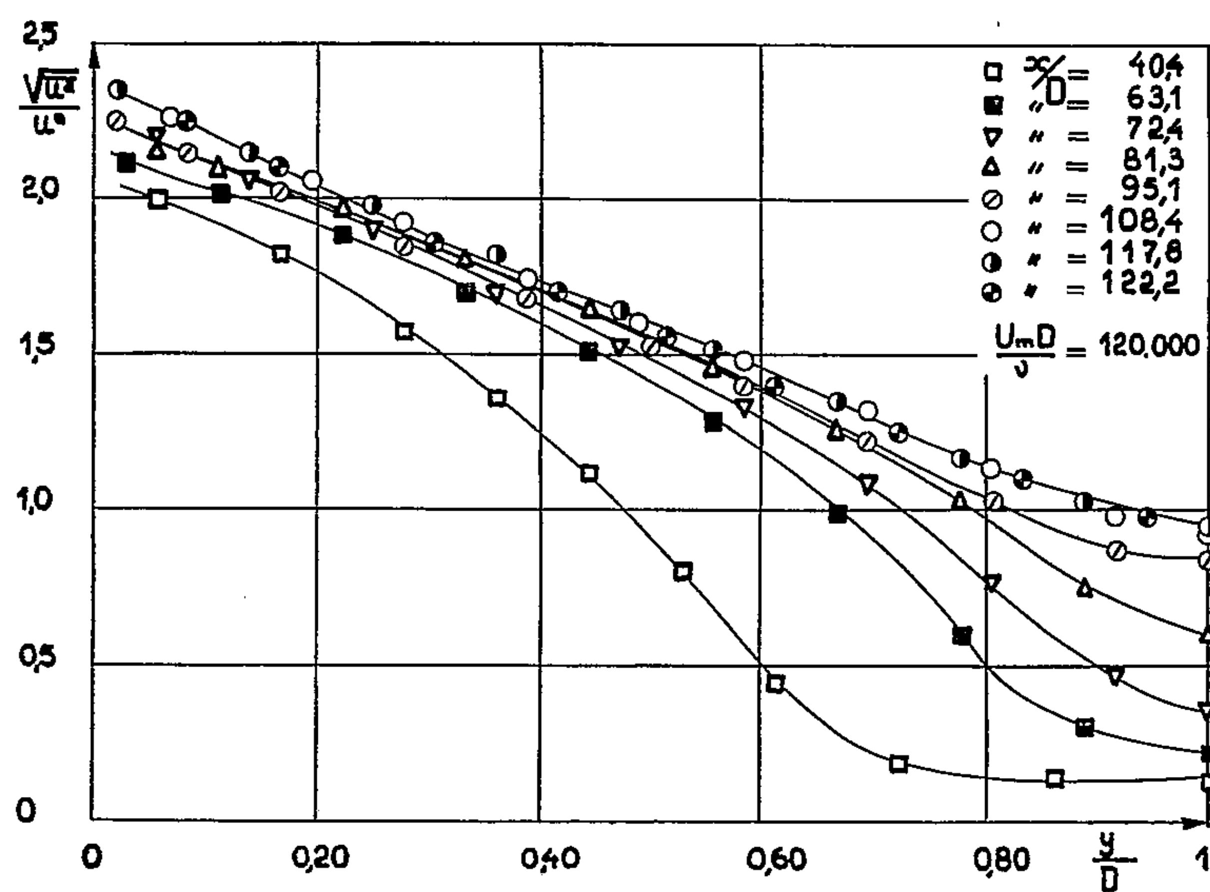


Fig. 2.

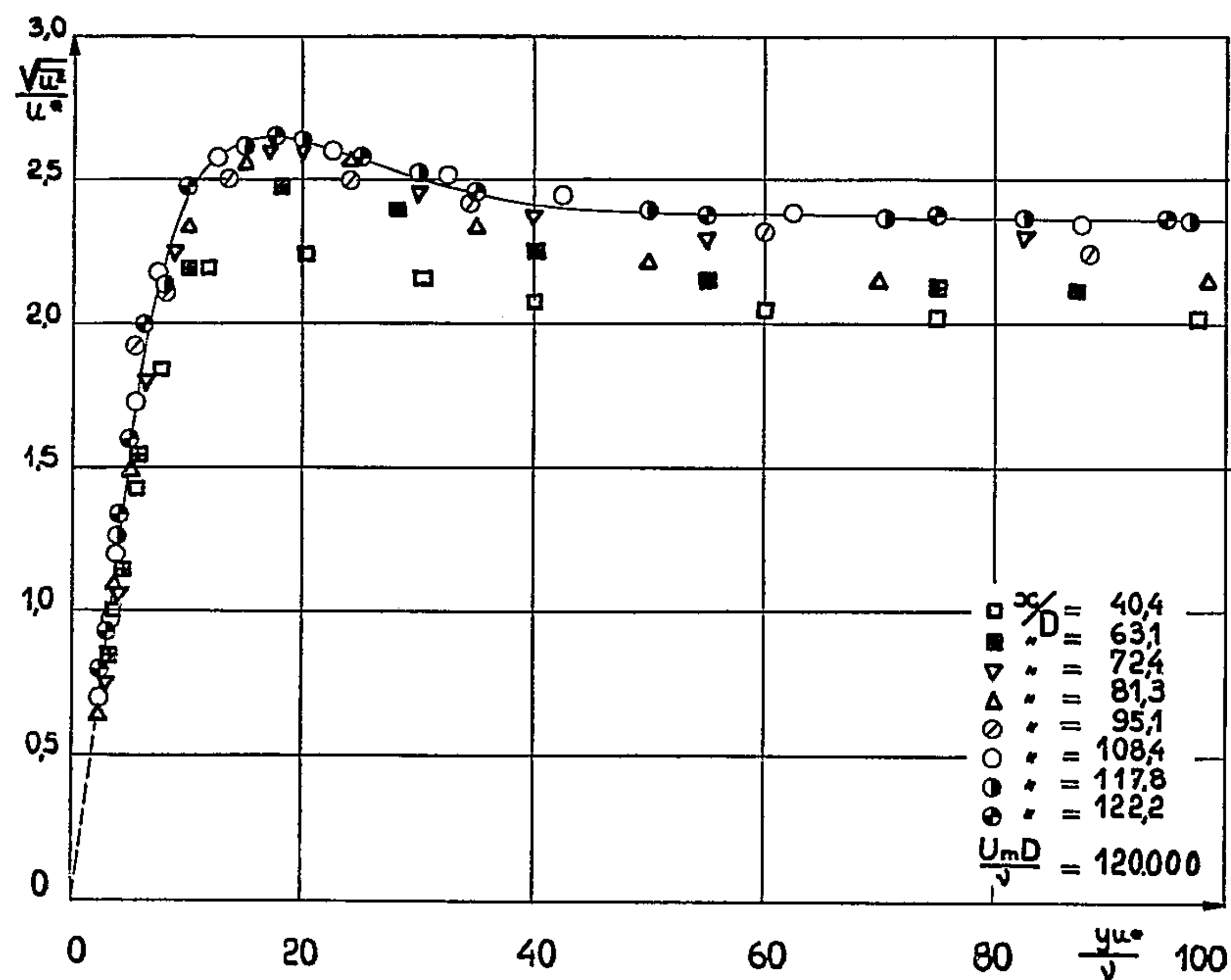


Fig. 3.

à 0,5 % près (sans le second nid d'abeilles, les vitesses en deux points symétriques par rapport au plan vertical médian du tunnel diffèrent de 6 %).

L'évolution avec x des distributions selon y de U/U_1 (*fig.* 1) et de $\sqrt{\overline{u^2}}/u^*$ (*fig.* 2 et 3) est mesurée pour $U_m D/\nu = 120\,000$ (D, demi-largeur du tunnel;

x, distance à l'entrée du tunnel; y, distance à la paroi; U, vitesse moyenne en un point; U_1, vitesse moyenne sur $y = D$; U_m, vitesse de débit; u^*, vitesse de frottement; u, composante de la fluctuation de vitesse en un point suivant la direction de la vitesse moyenne). Dans la région centrale, l'écoulement semble, bien que le tunnel soit un peu court, être établi vers $x/D = 120$ (en négligeant le développement des couches limites inférieure et supérieure). Près de la paroi, jusqu'à $yu^*/\nu = 20$, l'équilibre existe dès $x/D = 40$.

A $x/D = 120$, la distribution des vitesses moyennes étudiée également à $U_m D/\nu = 57\,500$ et $235\,000$ est assez bien représentée par

$$\frac{U}{u^*} = 6,3 \log_{10} \frac{yu^*}{\nu} + 5,2$$

entre $yu^*/\nu = 40$ et $y/D = 0,3$; nos valeurs de $\sqrt{\overline{u^2}}/u^*$ sont près de la paroi en bon accord avec ([2]); dans la région centrale, elles sont en excès de 15 % par rapport à ([1]) ou ([2]) et en accord avec ([4]).

([1]) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR 1053, 1951.
([2]) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR 1174, 1954.
([3]) L. S. G. Kovasznay, *N. A. C. A.*, TR 1209, 1954.
([4]) J.-P. Milliat, P. S. T., n° 335, 1957.
([5]) G. Comte-Bellot et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2220.
([6]) G. Comte-Bellot et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3219.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Évolution d'un jet plan frappant sous une incidence de 7° une plaque plane lisse.* Note de M. **Jean Mathieu**, présentée par M. Henri Villat.

Les vitesses moyennes et les coefficients de frottement du jet sur la plaque ont été mesurés. On en a déduit la distribution des tensions tangentielles qui a été déterminée par ailleurs au moyen de l'anémomètre à fils chauds. Le calcul de l'évolution le long de la plaque du point de vitesse maximum corrobore ces résultats.

1. L'installation utilisée est décrite dans [1]. Le dispositif est repéré comme l'indique la figure 1. Les résultats ci-après se rapportent aux valeurs

$$\alpha = 7^{\circ}, \qquad d = 200 \text{ mm}, \qquad |V_0| = 60 \text{ m/s}.$$

Dans chaque section d'abscisse x : $|V|/|V_m| = \varphi(y)$, $|V|$ désigne le module de la vitesse en un point d'ordonnée y et V_m le module de la vitesse

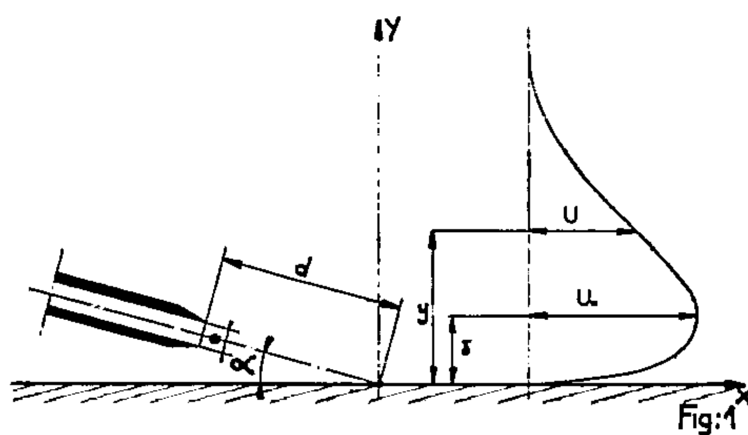


Fig. 1.

maximum à l'ordonnée δ. U et U_m représentent les projections de ces vitesses sur Ox. Suffisamment loin de la buse, U et U_m sont pratiquement égaux à $|V|$ et $|V_m|$.

L'évolution du profil entre les sections et la dimension caractéristique y_3 relative à la largeur du jet, sont définies par

$$\frac{|V_m|}{|V_0|} = f(x), \qquad y_3 = \frac{q_v}{U_m} = \int_0^{\infty} \frac{U}{U_m}\, dy.$$

La figure 2 représente la fonction $g(y)$ pour les quatre abscisses : $x = -100$, 0, 300 et 500 mm.

La figure 3 montre les fonctions $f(x)$ et $y_3(x)$.

Le profil réduit de vitesses dans le jet : $U/U_m = g(y/y_3) = g(\eta)$ est sensiblement le même pour les sections $x = 400$ et 500 mm (*fig.* 4).

2. Les équations de Reynolds jointes à l'équation de continuité donnent, dans le cadre de l'hypothèse d'affinité, l'expression approchée de τ en

fonction de η [*cf.* (2)]

$$\left|\frac{\tau}{\rho U_m^2}\right|_\eta = \frac{C_f}{2} + \frac{\frac{d}{dx}(U_m^2 y_3)}{U_m^2}\int_0^\eta g^2(\eta)\,d\eta - \frac{\frac{d}{dx}(U_m y_3)}{U_m} g(\eta)\int_0^\eta g(\eta)\,d\eta$$

$$= \frac{C_f}{2}\left[1 - K\int_0^\eta g^2(\eta)\,d\eta\right] - \frac{\frac{d}{dx}(U_m y_3)}{U_m} g(\eta)\int_0^\eta g(\eta)\,d\eta$$

où C_f désigne le coefficient de frottement local du fluide sur la paroi

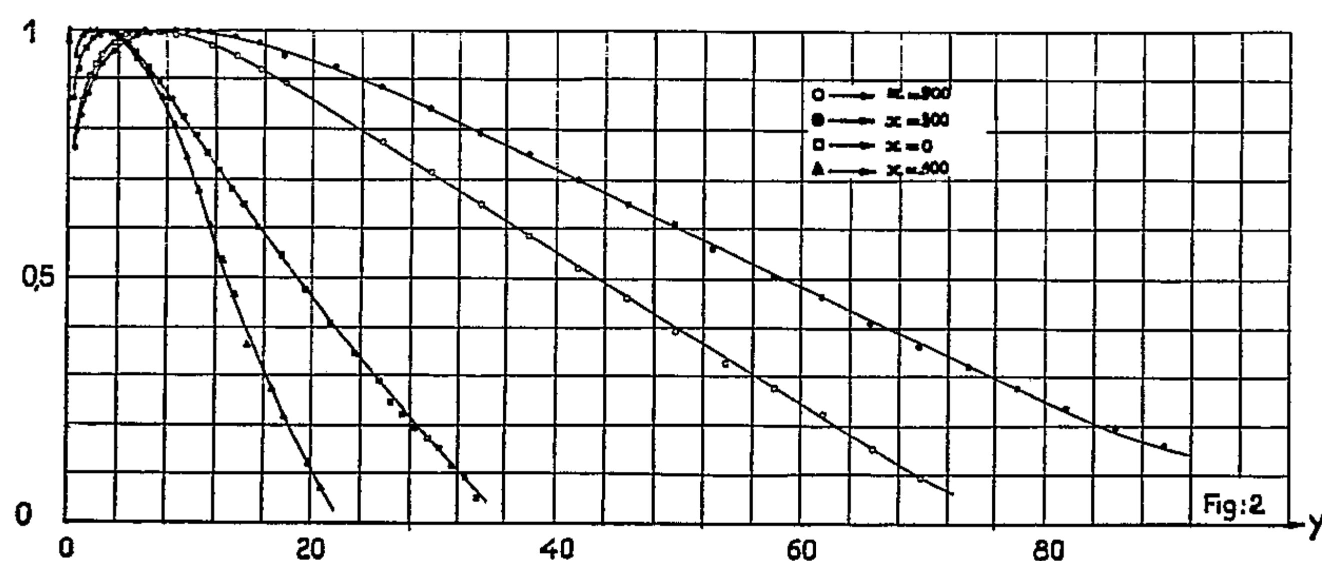


Fig. 2.

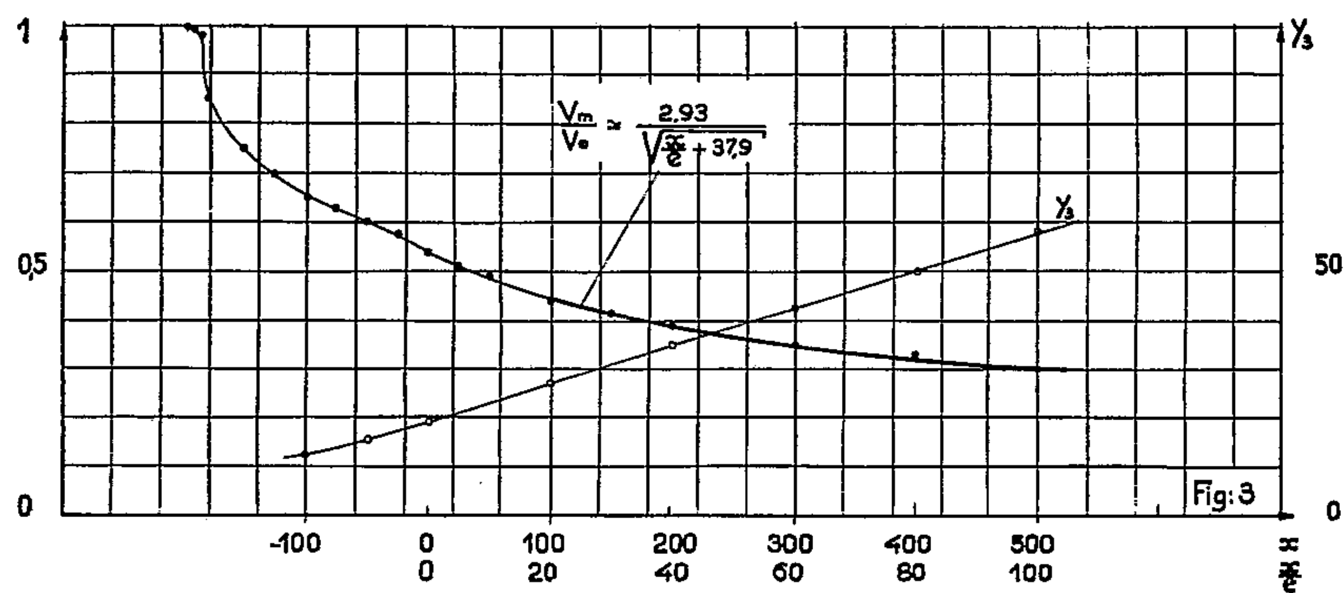


Fig. 3.

(*fig.* 4) et

$$\frac{1}{K} = \int_0^\infty g^2(\eta)\,d\eta.$$

3. La fonction $\delta(x)$ peut se déduire des équations de Reynolds. Le profil est supposé représenté par :

$$\frac{U}{U_m} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{\frac{1}{m}};$$

m est déterminé expérimentalement, δ_1 et δ_2 sont définis par :

$$\delta_1 = \int_0^\delta \left(1 - \frac{U}{U_m}\right)dy, \qquad \delta_2 = \int_0^\delta \frac{U}{U_m}\left(1 - \frac{U}{U_m}\right)dy,$$

les paramètres de forme H et H′ par

$$H = \frac{\delta_1}{\delta_2}, \qquad H' = \frac{\delta}{\delta_2}$$

et l'on a

$$\frac{d\delta_2}{dx} = \frac{C'_f}{2} - \frac{\delta_2}{U_m}(2 + H - H')\frac{dU_m}{dx}.$$

Entre $x = 400$ et $x = 500$ mm, les variations du paramètre m qui passe de 7,4 à 7, sont très faibles. La contrainte tangentielle totale τ'

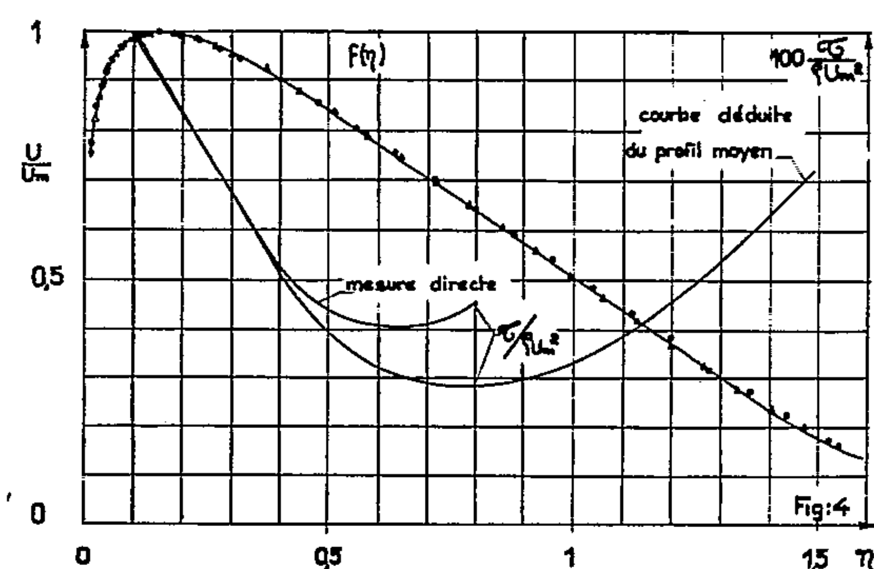


Fig. 4.

appliquée à cette tranche de fluide est la somme de la tension appliquée par la plaque τ_p et de celle exercée par le fluide extérieur τ_f.

$$\frac{C'_f}{2} = \frac{\tau'}{\rho U_m^2}, \qquad \frac{C_f}{2} = \frac{\tau_p}{\rho U_m^2}, \qquad \frac{C_{f_1}}{2} = \frac{\tau_f}{\rho U_m^2}, \qquad C'_f = C_f + C_{f_1}.$$

Nous signalons qu'ici C_{f_1} est différent de zéro, car τ s'annule pour y différent de δ. On retrouve l'évolution des δ avec la valeur de C'_f tirée de la courbe $\tau(y)$, $C'_f \# 1{,}6\, C_f$.

La mesure directe de $\rho\overline{u'v'}$ à l'aide de fils chauds croisés est en assez bon accord avec la courbe $\tau(y)$ déduite du profil moyen, en particulier au voisinage de $\tau = 0$ (*fig.* 4).

(1) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1771.
(2) R. CURTET, *Sur l'écoulement d'un jet entre parois* (*Thèse*, Grenoble, 1958).
(3) VAN DER HEGGE ZIJNEN, *Appl. sc. Res.*, Section A, 7, 1958, p. 256-276.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble*).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Dispersion dans les solides des ondes de dilatation à haute fréquence.* Note (*) de M. **André Zarembovitch**, présentée par M. Albert Caquot.

On étudie la dispersion de vitesse des ondes de dilatation dans les solides en fonction du rapport des dimensions de l'échantillon à la longueur d'onde des ultrasons. Quand ce rapport croît, la vitesse V tend vers une valeur limite qu'elle atteint par valeurs supérieures. On propose une formule rendant compte de la décroissance de V.

Résultats théoriques. — La vitesse de propagation d'une onde élastique plane dans un milieu solide dépend de la géométrie des frontières limitant ce solide.

On ne sait pas décrire rigoureusement cette dépendance car les solutions données aux équations de propagation ne satisfont pas la condition d'annulation des contraintes simultanément sur toutes les frontières.

Dans le cas du cylindre droit à base circulaire, Pochhammer et de nombreux auteurs [1], [2], [3], [4] annulent le tenseur des contraintes sur la surface latérale du cylindre, alors que d'autres [5], [6] en annulant ce tenseur sur les faces planes terminales obtiennent l'équation de dispersion discutée par Aggarwal [6]. Si la longueur d'onde λ devient très petite devant les dimensions du solide (cas des hautes fréquences), l'équation de cet auteur donne à la limite la vitesse V_∞ de propagation dans un milieu indéfini.

Cette remarque se dégage moins nettement des équations de Pochhammer. Mac Skimmin [7] doit les résoudre numériquement pour trouver que la vitesse V des ondes de dilatation est, dans ces conditions, voisine de V_∞. Mais Mac Skimmin observe de plus que V est supérieur à V_∞ et le vérifie par une méthode de mesure en ondes pulsées.

Atanasoff et Hard [8] avaient étudié expérimentalement la dispersion de vitesse des ondes élastiques se propageant entre les deux faces planes d'un solide en forme de plaque.

Ils constataient que la vitesse limite V_∞ était atteinte à 10^{-4} près quand le rapport $n = d/(\lambda/2)$ était supérieur à 30, d désignant l'épaisseur de la plaque et λ la longueur d'onde.

Étude expérimentale. — Nous avons complété l'étude expérimentale de Atanasoff et Hard en mesurant la vitesse des ondes de dilatation se propageant entre deux faces planes d'un solide de verre pour différentes valeurs de $n = d/(\lambda/2)$.

Nous avons fait varier n, d'une part à *d constant* par changement de la fréquence des ondes ultrasonores depuis 3 Mc jusqu'à 15 Mc, mais aussi à *fréquence fixe* par l'utilisation de neuf parallélépipèdes de verre de section droite constante (2×2 cm) et de hauteur variable ($d = 7$ mm jusqu'à

$d = 47$ mm). Nous avons mesuré les vitesses de propagation dans les solides de verre en notant les fréquences pour lesquelles les échantillons entraient en résonance.

La résonance était détectée entre polariseurs croisés par le maximum d'intensité de la figure de diffraction de la lumière.

On peut par cette méthode mettre en évidence des variations de vitesse de l'ordre de 3.10^{-4}.

Les résultats expérimentaux dans le tableau ci-dessous sont extraits d'un ensemble plus complet portant sur les neuf échantillons, la fréquence variant par 2 Mc de 3 à 15 Mc.

On en déduit $V_{\infty} = 6\,060$ m/s.

	Solide n° 1 ($d = 47$ mm).	Solide n° 5 ($d = 26$ mm).	Solide n° 8 ($d = 12$ mm).
Vitesse à 3 Mc.......	6 074 m/s	6 085 m/s	6 124 m/s
	Harmonique 46	H. 26	H. 12
» 7 Mc.......	6 063 m/s	6 066	6 067
	H. 108	H. 61	H. 27
» 15 Mc......	6 060	6 060	6 061
	H. 230	H. 131	H. 58

Conclusions. — 1° Au-dessus de 11 Mc, les vitesses mesurées tendent vers une même valeur pour tous les solides, que leur forme s'apparente à celle d'une tige (solides 1, 2, 3) ou à celle d'une plaque (solides 8 et 9). Ce résultat présente un intérêt pratique pour la détermination précise des vitesses, car dans une tige $\Delta d/d$ est connu avec plus de précision que dans une plaque.

2° A la précision de 3.10^{-4}, on peut affirmer que dans le verre il n'y a pas de dispersion de vitesse due au milieu, aux fréquences inférieures à 15 Mc.

3° La vitesse limite vers laquelle on tend est atteinte par valeurs supérieures.

4° Ce dernier résultat pouvait être déduit des équations d'Aggarwal. En effet, posons

$$f = (2m+1)\frac{V_{\infty}}{2d} + \Delta f,$$

f désignant la fréquence de résonance du solide pour les ondes de dilatation;

V_{∞} la vitesse de ces ondes dans un milieu illimité;

m un entier quelconque.

Si le solide se réduisait à deux plans infinis et parallèles distants de d, on aurait $\Delta f = 0$.

Faisons un développement limité des équations d'Aggarwal au voisinage de $f = (2m+1)\,V_{\infty}/2d$; à Δf correspond ΔV tel que $\Delta V = V - V_{\infty}$, où V est la vitesse des ondes de dilatation. On trouve alors aux fréquences

élevées :

$$\frac{\Delta V}{V_\infty} = \frac{V_\infty^2}{8\pi^2}\frac{\gamma^2}{f^2}.$$

On ne connaît pas exactement γ, coefficient qui traduit l'influence des frontières limitant le solide, mais on sait qu'il est réel, positif, et qu'il décroît avec f.

Deux conséquences en résultent :

a. la loi de décroissance pour $\Delta V/V_\infty$ est plus rapide qu'une loi en f^{-2};

b. ΔV tend vers zéro par valeurs positives, donc V tend vers V_∞ par valeurs supérieures.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) Pochhammer, *J. Math.* (*Crelle*), Bd 81, 1876, p. 324.

(2) Love, *Mathematical Theory of Elasticity* (Cambridge University Press), 1927, 4e éd., p. 289.

(3) Bancroft, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 588.

(4) Hudson, *Phys. Rev.*, 63, 1943, p. 46.

(5) Lamb, *Proc. Roy. Soc. London*, 1917, p. 501.

(6) *J. Acoust. Soc. Amer.*, 24, 1952, p. 463.

(7) *J. Acoust. Soc. Amer.*, 28, 1956, p. 484.

(8) *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 84.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

ASTRONOMIE. — *Premiers résultats obtenus avec le grand prisme objectif de 40 cm de diamètre de l'Observatoire de Haute-Provence.* Note (*) de Mme **Marcelle Duflot**, présentée par M. André Danjon.

Résultats des mesures des vitesses radiales de 213 étoiles de magnitude photographique comprise entre 9 et 12 dans la *Selected Area* 19. La courbe de fréquence des vitesses radiales des étoiles de types B, A, F présente un maximum pour — 8 km/s dû à la vitesse du Soleil vers son apex. Pour les étoiles G, K, M, la courbe de fréquence présente le même maximum, avec un autre plus surprenant pour — 90 km/s.

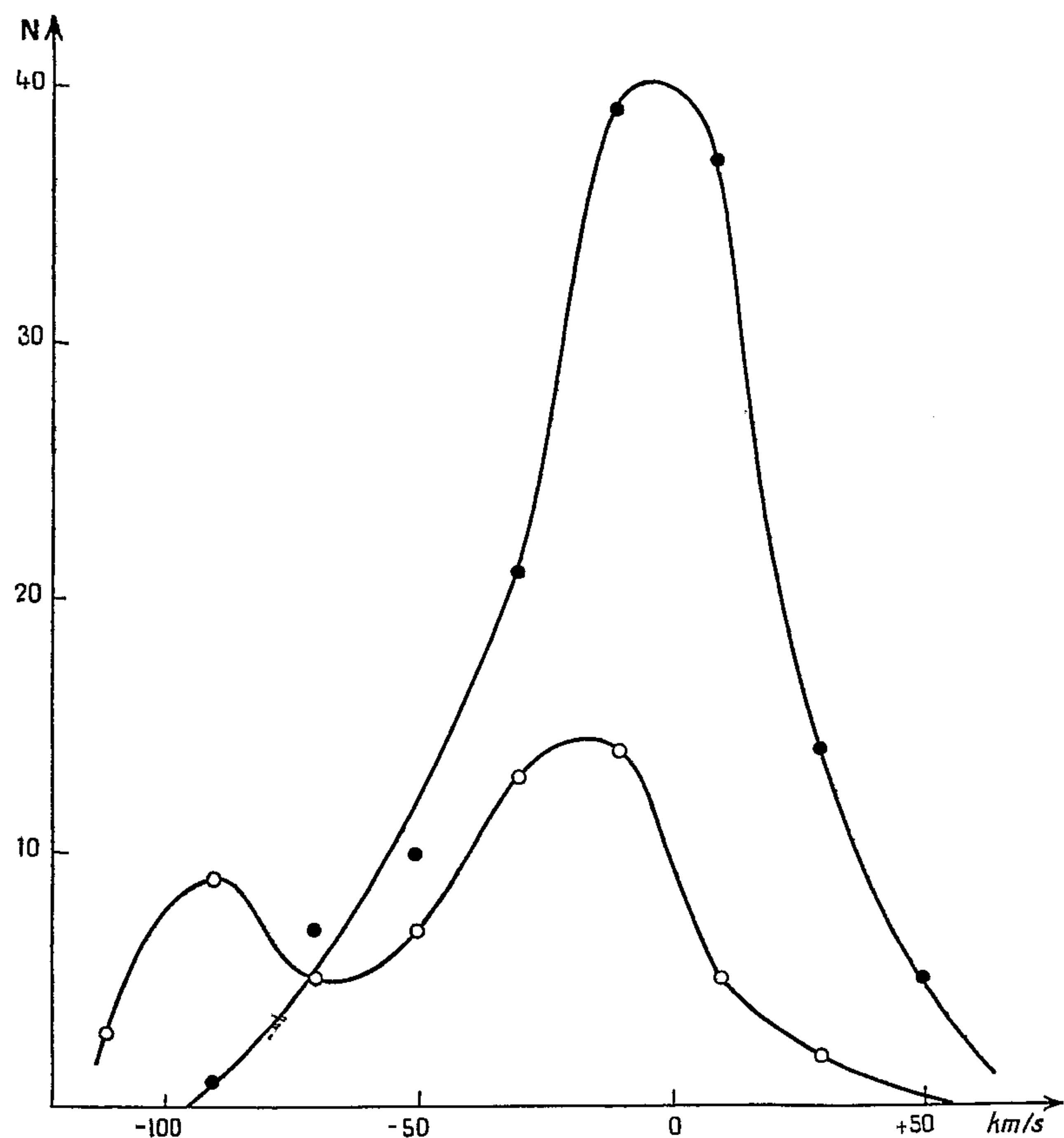
Les caractéristiques du grand prisme objectif à vision directe de 40 cm de diamètre ont été décrites précédemment [1]. Rappelons que dans un champ galactique nous pouvons mesurer les vitesses radiales des étoiles de tous les types spectraux jusqu'à la magnitude photographique 12. Dans les champs situés loin du plan galactique, où l'on peut augmenter le temps de pose sans craindre les superpositions de spectres, on atteint la magnitude 13.

Notre première étude porte sur six clichés centrés sur la *Selected Area* 19, aire voisine du plan galactique. Nous avions déjà étudié la *Selected Area* 19 à l'aide du petit prisme objectif et les vitesses radiales des étoiles de ce champ jusqu'à la magnitude 10 étaient déjà bien connues [2]. Il était donc intéressant de comparer les résultats obtenus sur des clichés de pose courte du grand prisme objectif avec ceux du petit prisme objectif, et de compléter l'étude de ce champ.

Un spectrocomparateur du type habituel [3] a servi à la mesure des vitesses radiales. Le principe du dépouillement reste le même que celui des clichés du petit prisme objectif [4]. Une difficulté s'est présentée dans l'obtention de la série d'étoiles étalons qui sert à la comparaison des étoiles à mesurer. La longueur d'onde λ_0 pour laquelle a lieu la vision directe subit une variation de 9 Å entre l'été et l'hiver. Cette circonstance n'a aucune répercussion sur le principe des mesures mais nécessite de très fortes constantes de clichés, si un cliché d'été est comparé à un étalon d'hiver. Nous avons dû momentanément choisir des clichés proches des étalons obtenus. Nous éviterons par la suite cette difficulté en modifiant légèrement notre dispositif à la prise des clichés.

Nous avons donc mesuré six clichés de temps de pose différents : deux clichés de 2×10 mn, un de 2×20 mn, trois de 2×40 mn. Nous avons obtenu dans un champ de 2° carrés, les vitesses radiales de 213 étoiles de magnitude photographique comprise entre 9 et 12, dont 146 étoiles de types B, A, F, et 67 de type G, K, M. Les types spectraux sont ceux du catalogue BSD [5]. Nous nous proposons de les préciser dans une étude ultérieure et de déterminer les classes de luminosité. Des clichés spéciaux avec des spectres bien élargis ont été pris à cette intention.

Nos vitesses radiales sont connues avec un écart probable inférieur à 5 km/s pour un quart seulement de nos étoiles. Pour la moitié l'écart probable est compris entre 5 et 10 km/s. Nous espérons améliorer la qualité



de nos spectres lorsque nous aurons remplacé le prisme en Crown Baryum qui présente un défaut local de matière. La comparaison de nos résultats avec ceux du petit prisme objectif correspond à ce qu'on pouvait attendre en fonction des écarts probables indiqués ci-dessus.

Vitesse radiale (km/s).	Nombre d'étoiles	
	B, A, F.	G, K, M.
— 120 à — 101	0	3
— 100 à — 81	1	9
— 80 à — 61	7	5
— 60 à — 41	10	7
— 40 à — 21	21	13
— 20 à — 1	39	14
0 à + 19	37	5
+ 20 à + 39	14	2
+ 40 à + 59	5	0
	134 étoiles	58 étoiles

Nous avons construit les courbes de fréquence des vitesses radiales des étoiles de types B, A, F, d'une part, des étoiles G, K, M d'autre part. L'intervalle de vitesse radiale choisi est de 20 km/s. Nous avons supprimé les vitesses radiales qui n'avaient pu être mesurées que sur un seul cliché.

On constate immédiatement l'absence de vitesses radiales supérieures à + 60 km/s, ce qui correspond au phénomène d'asymétrie dans le mouvement des étoiles à grande vitesse de Oort. Les deux courbes obtenues présentent un maximum vers — 10 km/s. Nos vitesses radiales ne sont pas corrigées de la vitesse du Soleil vers son apex, ce qui explique bien cette valeur. La courbe obtenue pour les étoiles G, K, M présente un deuxième maximum vers — 90 km/s, ce qui est assez surprenant. Un ravail fait par Elvius (6) nous a permis de connaître les magnitudes absolues d'un certain nombre de nos étoiles. La plupart sont des naines et l'on ne peut expliquer le phénomène par un deuxième bras de la galaxie. Dans ce cas d'ailleurs, un deuxième maximum devrait apparaître sur la courbe des étoiles de types B, A, F. Nous avons entrepris l'étude d'autres champs situés dans le voisinage de la *Selected Area* 19 pour savoir si le phénomène se confirme. Les mesures sont en cours. D'autre part, nous nous proposons d'étudier les caractéristiques spectrales de nos étoiles pour savoir si nous n'avons pas un effet de population. On peut aussi être en présence d'un courant d'étoiles. Nous devrons encore attendre que la mesure de nombreux clichés soit terminée pour interpréter les résultats, mais d'ores et déjà le grand prisme objectif semble ouvrir un champ de recherches des plus prometteurs.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. Couder et Ch. Fehrenbach, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2067.

(2) J. Boulon, M. Duflot et Ch. Fehrenbach, *Journal des Observateurs*, 42, 1959, p. 1.

(3) M. Duflot, Ch. Fehrenbach, J. Guillaume et G. Ray, *Journal des Observateurs*, 41, 1958, p. 41; *Publ. Obs. de Haute Provence*, 4, n° 11.

(4) M. Duflot et Ch. Fehrenbach, *Journal des Observateurs*, 38, 1955, p. 176; *Publ. Obs. de Haute-Provence*, 3, n° 26.

(5) A. Schwassmann et P. J. Van Rhijn, *Bergedorfer Spektral-Durchmusterung*, Band 1, 1935.

(6) Tord Elvius, *Stockholms Observatoriums Annaler*, 16, n° 4, 1951.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Propriété limite de l'onde moyenne en théorie fonctionnelle des systèmes de corpuscules.* Note de M. **Jean-Louis Destouches**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sous cinq conditions, l'onde moyenne d'un grand nombre de corpuscules en théorie fonctionnelle non linéaire obéit à une équation linéaire identique à l'équation d'onde de la Mécanique ondulatoire usuelle.

1. F. Aeschlimann ([1]) a défini une onde moyenne u_M pour une partie E d'un système formée de corpuscules de la même classe (en particulier de même espèce) par

$$u_M(P, t) = \sum \frac{a(\{u_j\})}{a(E)} u_j(P, t),$$

où a (E) est une fonction additive d'ensembles, en particulier $a(\{u_j\}) = m_j$ (moyenne pondérée pour les masses) ou $a(\{u_j\}) = 1$ (moyenne uniforme). Les fonctions u_j représentant les corpuscules C_j sont supposées obéir chacune à une équation non linéaire

$$(1) \qquad \mathfrak{L}_j u_j = Q_j(u_j, \nabla),$$

où $\mathfrak{L}_j$ est un opérateur linéaire dépendant des autres fonctions u_k du système et Q_j un terme non linéaire dépendant aussi des fonctions u_k. Une fonction u_j peut avoir des composantes $u_{j,\alpha}$ et l'équation (1) a une variance relativiste convenable.

2. Considérons le cas d'une partie E formée d'un grand nombre de corpuscules et cherchons une propriété limite de cette onde moyenne en supposant que $\mathfrak{L}_j = \mathfrak{L}$ indépendant de l'indice j (en particulier cas où les corpuscules C_j de la partie E sont indépendants les uns des autres mais peuvent dépendre des autres corpuscules du système tous de la même façon). Supposons les conditions suivantes remplies : 1° Les termes non linéaires Q_j sont bornés par un nombre b pour les ondes u_j considérées : $|Q_j(u_j, \nabla)| < b$; 2° Soit $\mathbf{D}(u_j, \varepsilon, t)$ l'ensemble des points P pour lesquels $|Q_j(u_j, \nabla)| > \varepsilon$ à l'instant t; 3° Supposons que les n corpuscules sont répartis dans un domaine $\mathbf{R}_n$ grand devant $\mathbf{D}(u_j, \varepsilon, t)$, soit

$$\operatorname{vol} \mathbf{R}_n \gg \operatorname{vol} \bigcup_i \mathbf{D}(u_i, \varepsilon, t),$$

4° Supposons qu'il existe des sphères $\mathbf{S}_n(i, \varepsilon, t)$ et soit $r_{\varepsilon,n}$ le plus grand des rayons de ces n sphères, soit $\mathbf{S}_n$ une sphère de rayon $r_{\varepsilon,n}$ contenant un des $\mathbf{D}(u_j, \varepsilon, t)$; 5° Supposons que les centres des sphères $\mathbf{S}_n(i, \varepsilon, t)$

sont répartis au hasard dans le domaine $\mathbf{R}_n$ selon une densité de probabilité uniforme. Dans ces conditions on aura

$$\text{Prob}[\text{centre}\,\mathbf{S}_n \in \mathbf{E}] = \frac{\text{vol}\,\mathbf{E}}{\text{vol}\,\mathbf{R}_n}.$$

Pour $\mathbf{E}$ donné, le nombre des sphères $\mathbf{S}_n$ dont le centre tombe dans $\mathbf{E}$ reste fini, alors si n croît indéfiniment, la probabilité que $|Q_M|$ ait une valeur notable tend vers zéro. Soit $\mathcal{E}(Q_M)$ l'espérance mathématique de Q_M, alors

$$\mathcal{E}(Q_M) = \mathcal{E}\left(\frac{1}{n}\sum_i Q_i\right) \simeq \frac{1}{n}\sum_i Q_i \frac{1}{\text{vol}\,\mathbf{R}_n}.$$

Si le domaine $\mathbf{R}_n$ augmente avec n et croît indéfiniment, alors $\mathcal{E}(Q_M)$ tend vers zéro, par suite l'onde moyenne u_M tend en moyenne vers une solution de l'équation $\mathfrak{L}u_M = 0$, d'où :

Théorème. — *Si les conditions* 1° *à* 5° *sont remplies, avec une probabilité de l'ordre de* $1 - [\text{vol}\,\mathbf{D}(u_i, \varepsilon, t)]/\text{vol}\,\mathbf{R}_n$, *le terme* Q_M *de l'onde moyenne* u_M *de la partie* E *considérée est inférieur à un nombre arbitraire* ε. *Avec cette probabilité* u_M *obéit à l'équation linéaire* $\mathfrak{L}u_M = 0$.

3. Dans le cas d'un corpuscule unique, celui-ci est représenté par une onde $u(P, t)$ qui dépend des conditions initiales. Si à t_0 la grandeur A est mesurée, si a est le résultat de cette mesure, elle détermine un ensemble $u(P, t; x, a)$ de fonctions où x est un point d'un espace $(\mathbf{R}_{CA})$ associé à $(\mathbf{R}_A)$ espace des observations de A. La donnée de a et x déterminerait univoquement une fonction u, mais en général x ne sera pas connaissable en même temps que a. Nous pouvons avoir une mesure au sens de Lebesgue dans l'espace $(\mathbf{R}_{CA})$ qui nous définisse une loi de probabilité $\mathfrak{T}(\mathbf{E}_x)$ pour que $u(P, t; x, a)$ appartienne à l'ensemble $\mathbf{E}_x$ de $(\mathbf{R}_{CA})$. Sur cet ensemble nous pouvons définir une fonction moyenne $\bar{u}(P, t; a)$ et un terme moyen $\overline{Q}$ tels que

$$\bar{u}(P, t; a) = \int_{R_{CA}} u(P, t; x, a)\,\mathfrak{T}(dx), \qquad \overline{Q} = \int_{R_{CA}} Q(u(P, t; x, a), \nabla)\,\mathfrak{T}(dx)$$

et si l'on a une fonction de répartition quasi uniforme telle que

$$\frac{\sum_i \mathfrak{T}(\mathbf{D}_i)}{\mathfrak{T}(E_x)} \simeq \frac{\sum_i \text{vol}\,\mathbf{D}_i}{\text{vol}\,\mathbf{E}_x},$$

où $\mathbf{D}_i(\varepsilon)$ désigne l'ensemble des points x tel que $|Q(u, P, t_i; x, a)| > \varepsilon$, alors si $\mathbf{E}_x$ tend vers $\mathbf{R}_{CA}$ on aura $\sum_i \mathfrak{T}(\mathbf{D}_i) \ll 1$, par suite $|\overline{Q}| < \varepsilon$ avec une probabilité qui tend vers l'unité, d'où avec cette probabilité $\mathfrak{L}\bar{u} = 0$.

4. Statistiquement u_M ou $\bar{u}$ (selon le cas) apparaît comme l'onde la plus probable. Dès lors, à l'approximation de la Mécanique ondulatoire usuelle l'onde prévisionnelle ψ devra être proportionnelle à u_M limite ou à $\bar{u}$ limite, donc obéir à l'équation $\mathcal{L}\psi = 0$. Ceci fixe la forme de l'opérateur $\mathcal{L}$ de l'équation (1) en montrant qu'il est identique à l'opérateur $\mathcal{L}$ de la mécanique ondulatoire du problème correspondant et justifie à partir de la théorie fonctionnelle les méthodes de la mécanique ondulatoire usuelle. A cette approximation u_M ou $\bar{u}$ devient l'onde v de la théorie de la double solution de M. Louis de Broglie, tandis que l'onde d'écart $u_{é,j} = u_j - u_M$ devient l'onde u_0 (avec $u \simeq u_0 + v$).

(1) F. Aeschlimann, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 604.
(2) Blanc-Lapierre et Fortet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1045.

RELATIVITÉ. — *Sur une solution générale des équations intérieures d'Einstein pour un mouvement de groupe.* Note (*) de M. **Charles Beresford Rayner**, présentée par M. Georges Darmois.

Une forme explicite pour une solution quelconque des équations intérieures d'Einstein qui satisfait aussi aux équations de Killing est déduite d'une forme simple des équations d'Einstein sous conditions de rigidité récemment obtenue.

1. Je veux montrer dans cette Note que toute paire de tenseurs $(g_{\alpha\beta}, \lambda_\gamma)$ de classe au moins $\mathcal{C}^2$ qui satisfait respectivement aux équations de Killing et d'Einstein (intérieures)

$$\nabla_\beta \xi_\alpha + \nabla_\alpha \xi_\beta = 0, \tag{1.1}$$

$$G^\alpha_\beta \xi^\beta - \rho \xi^\alpha = 0, \tag{1.2}$$

peut s'exprimer localement sous la forme explicite donnée ci-dessous. Dans (1.1), (1.2), ξ^α est orienté dans le temps, $g_{\alpha\beta}$ a la signature $(+, +, +, -)$, et

$$\nu^2 \rho = - G_{\gamma\delta} \xi^\gamma \xi^\delta, \qquad \nu = (- g_{\gamma\delta} \xi^\gamma \xi^\delta)^{\frac{1}{2}}. \tag{1.3}$$

Le travail fait suite à une Note récente ([1]), dorénavant désignée par R.

Soit λ_α le vecteur unitaire, orienté dans le temps $(\lambda^\alpha \lambda_\alpha = -1)$, tel que

$$\xi_\alpha = \nu \lambda_\alpha ; \tag{1.4}$$

(1.1), (1.2) s'écrivent à l'aide de λ_α :

$$2 e_{\alpha\beta} \equiv \nabla_\beta \lambda_\alpha + \nabla_\alpha \lambda_\beta + \varkappa_\alpha \lambda_\beta + \varkappa_\beta \lambda_\alpha = 0, \tag{1.5}$$

$$f^\alpha \equiv G^\alpha_\beta \lambda^\beta - \rho \lambda^\alpha = \nabla_\beta \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\beta} \varkappa_\beta - 2 \sigma \lambda^\alpha = 0, \tag{1.6}$$

où ([2])

$$\varkappa_\alpha = \lambda^\gamma \nabla_\gamma \lambda_\alpha = \nu^{-1} \nu_{,\alpha}. \tag{1.7}$$

Les équations (1.5) sont celles de Rosen ([3]), et elles sont équivalentes à celles de Killing si et seulement si $\varkappa_\alpha$ est un gradient. La forme (1.6) pour f^α est établie dans R, avec les mêmes notations qu'ici.

Lemme. — *Étant donné un système $(g_{\alpha\beta}, \lambda_\gamma)$ satisfaisant à (1.5), le système $(g'_{\alpha\beta}, \lambda'_\gamma)$, défini par*

$$\begin{cases} g'_{\alpha\beta} = \eta g_{\alpha\beta} + (\eta - \zeta^2) \lambda_\alpha \lambda_\beta, \\ \lambda'_\gamma = \zeta \lambda_\gamma, \end{cases} \tag{1.8}$$

satisfait aussi à (1.5), où ζ est un scalaire arbitraire et η une solution quelconque de

$$\eta_{,\varepsilon} \lambda^\varepsilon = 0. \tag{1.9}$$

Par cette transformation,

$$\sigma^{\alpha\beta} \to \sigma'^{\alpha\beta} = \eta^{-2} \zeta \sigma^{\alpha\beta}, \qquad \varkappa_\alpha \to \varkappa'_\alpha = \varkappa_\alpha + \zeta^{-1} \zeta_{,\alpha} + \zeta^{-1} \zeta_{,\beta} \lambda^\beta \lambda_\alpha. \tag{1.10}$$

$$f^\alpha \to f'^\alpha = \eta^{-2} \zeta [f^\alpha + (3 \zeta^{-1} \zeta_{,\gamma} - (2\eta)^{-1} \eta_{,\gamma}) \sigma^{\alpha\gamma}]. \tag{1.11}$$

La démonstration de ce lemme n'exige que des opérations formelles, et elle est laissée au lecteur. On peut traiter (1.8) comme le produit de deux transformations dans lesquelles (1) $\eta = 1$, (2) $\zeta = 1$. Le lemme étant valable pour tout mouvement rigide (au sens de Rosen), on en déduit que *le système* (1.5), (1.6) *est invariant par la transformation*

$$(1.12) \qquad \begin{cases} g'_{\alpha\beta} = \eta^6 g_{\alpha\beta} - \eta^2(1-\eta^4)\lambda_\alpha\lambda_\beta, \\ \lambda'_\gamma = \eta\lambda_\gamma, \end{cases}$$

où η *est une solution quelconque de* (1.9). Par cette transformation,

$$(1.13) \qquad \sigma^{\alpha\beta} \to \sigma'^{\alpha\beta} = \eta^{-11}\sigma^{\alpha\beta}, \qquad \varkappa_\alpha \to \varkappa'_\alpha = \varkappa_\alpha + \eta^{-1}\eta_{,\alpha}.$$

De l'identité $\lambda^\alpha\varkappa_\alpha \equiv 0$, on peut prendre, dans le cas d'un mouvement de groupe, $\eta = \nu^{-1}$, et donc *il suffit de trouver les solutions de* (1.5), (1.6) *pour lesquelles* $\varkappa_\alpha = 0$. Dans ces conditions, (1.6) s'écrit

$$(1.14) \qquad \nabla_\beta \sigma^{\alpha\beta} = 2\sigma\lambda^\alpha.$$

2. On prend des coordonnées comouvantes, pour lesquelles

$$(2.1) \qquad \lambda^\alpha = (0, 0, 0, 1)^\alpha, \qquad \lambda_\alpha = (g_{14}, g_{24}, g_{34}, -1)_\alpha, \qquad g_{44} = -1.$$

Les équations de Rosen (1.5) prennent la forme ([4])

$$(2.2) \qquad g^{ij}{}_{,4} = 0,$$

de sorte que les g^{ij} sont des fonctions de (x^1, x^2, x^3) seulement. En écrivant $\tilde{g}_{ij}$ pour l'inverse du sous-tenseur défini positif $\tilde{g}^{ij} = g^{ij}$, on trouve que

$$(2.3) \qquad 1 + g^{44} = \tilde{g}_{ij}g^i g^j, \qquad g^i = \tilde{g}^{ij}g_j, \qquad \tilde{g}_{ij} = g_{ij} + g_i g_j,$$

où $g_i = g_{i4}$, $g^i = g^{i4}$. Par conséquent, si les g^{ij} sont donnés sur une hypersurface initiale dans un système de coordonnées comouvantes, les (g_1, g_2, g_3) déterminent complètement le mouvement.

Considérons maintenant les équations d'Einstein dans les coordonnées comouvantes. La condition $\varkappa_\alpha = (\lambda_{\alpha,\beta} - \lambda_{\alpha,\beta})\lambda^\beta = 0$ donne

$$(2.4) \qquad \varkappa_i = g_{i,4} = 0.$$

Il en résulte que le système $(g_{\alpha\beta}, \lambda_\gamma)$ est indépendant de x^4. En définissant des symboles de Christoffel $\tilde{\Gamma}^i_{jk}$ relatifs à la métrique $\tilde{g}_{ij}\,dx^i\,dx^j$ dans l'espace de projection (x^1, x^2, x^3), et en regardant σ^{i4} comme un vecteur dans cet espace, on trouve que (1.14) donne

$$(2.5) \qquad \nabla_\beta \sigma^{i\beta} = \tilde{\nabla}_j \sigma^{ij} = 0,$$

$$(2.6) \qquad \nabla_\beta \sigma^{4\beta} = \tilde{\nabla}_j \sigma^{4j} = 2\sigma = \sigma^{rs}\sigma_{rs}.$$

La solution générale de (2.5) est, pour un scalaire arbitraire φ,

$$(2.7) \qquad \sigma^{ij} = (2/\tilde{g})^{-1}\varepsilon^{ijk}\varphi_{;k}, \qquad (\tilde{g} = \text{dét}\,\tilde{g}_{ij})$$

Par définition (*voir* R), $\sigma_{ij} = (1/2)(g_{i,j} - g_{j,i})$, et ainsi

$$\tilde{g}^{ij}\varphi_{,j} = \tilde{g}^{-\frac{1}{2}}\varepsilon^{ijk}g_{j,k}. \tag{2.8}$$

Pour que cette équation soit intégrable, il faut et il suffit que

$$\tilde{\nabla}_i(\tilde{g}^{ij}\varphi_{,j}) = 0. \tag{2.9}$$

de sorte que φ doit être harmonique par rapport à $\tilde{g}_{ij}$. Il est facile de déduire de l'identité $\sigma^{\alpha\beta}\lambda_\beta \equiv 0$ que $\sigma^{i4} = \tilde{g}^{ij}g^k\sigma_{jk}$, et, par conséquent, que (2.6) est satisfaite identiquement par une solution de (2.8), (2.9).

Une solution générale de (2.8) est

$$g_i = \psi_{,i} + \frac{1}{3}\varepsilon_{ijk}\int_{x^j_{(0)}}^{x^j}\left(h^k + \frac{1}{2}h^k_{(0)}\right)dx^j, \qquad h^k = \sqrt{\tilde{g}}\,g^{kl}\varphi_{,l}, \tag{2.10}$$

où ψ est un scalaire arbitraire, $h^k_{(0)}$ désigne la composante h^k prise au point $X^k_{(0)}$ [$X^1_{(0)} = (x^1_{(0)}, x^2, x^3)$, etc., $x^1_{(0)}, x^2_{(0)}, x^3_{(0)}$ étant arbitraires, fixes], et l'intégration par rapport à x^j suit la ligne coordonnée de $X^j_{(0)}$ au point courant (x^1, x^2, x^3). On a, donc, le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Toute solution* $(g_{\alpha\beta}, \xi_\gamma)$ *du système* (1.1), (1.2) *s'exprime à partir du système* $(g_{\alpha\beta}, \lambda_\gamma)$ *défini par* (1.4) *par la transformée par* (1.12) *d'un système donné par* $\eta = \nu$, $\varkappa_\alpha = 0$, (2.1), (2.3) *et* (2.10); g^{ij} *étant un tenseur donné défini positif* [*avec* $\tilde{g} = (\text{dét}\ g^{ij})^{-1}$], ψ *et* ν *des scalaires arbitraires et* φ *une solution quelconque de* (2.9).

(*) Séance du 4 mai 1959.
(1) C. B. RAYNER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 929.
(2) La virgule indique la dérivation partielle.
(3) N. ROSEN, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 54.
(4) Les indices *i*, *j*, etc., prennent toujours les valeurs (1, 2, 3).

RELATIVITÉ. — *Ondes et radiations électromagnétiques et gravitationnelles.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Georges Darmois.

Équations de propagation en relativité générale des discontinuités du tenseur de courbure et du tenseur dérivé du champ électromagnétique. Propagation des invariants d'une radiation totale pure. Tenseurs conservatifs d'ordre 4 correspondants.

1. Au point x de la variété espace-temps V_4 de la relativité générale (1), une 2-*forme singulière* est définie par un tenseur antisymétrique $\varphi_{\alpha\beta} \neq 0$ ($\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3$) pour lequel il existe un vecteur $\vec{l}$ tel que

$$(1.1) \qquad S\, l_\gamma \varphi_{\alpha\beta} = 0, \qquad l^\alpha \varphi_{\alpha\beta} = 0,$$

où S désigne une sommation après permutation circulaire sur α, β, γ. Le vecteur fondamental $\vec{l}$ est nécessairement isotrope et défini à un facteur près; si $(\vec{n}^{(1)}, \vec{n}^{(2)})$ sont deux vecteurs orthogonaux et normés $(\vec{n}^{(i)2} = -1)$ tangents au cône isotrope le long de $\vec{l}$, φ admet l'expression

$$(1.2) \qquad \varphi_{\alpha\beta} = \sum a_i (l_\alpha n_\beta^{(i)} - l_\beta n_\alpha^{(i)}) = l_\alpha b_\beta - l_\beta b_\alpha \qquad (i = 1, 2),$$

avec $b_\alpha l^\alpha = 0$. Le scalaire

$$-b^\alpha b_\alpha = \sum a_i^2 > 0$$

ne dépend que de φ et du choix de $\vec{l}$.

Une *double* 2-*forme singulière* est définie par un tenseur $H_{\alpha\beta,\lambda\mu} \neq 0$, de même type de symétrie que le tenseur de courbure, pour lequel il existe un vecteur $\vec{l}$ tel que

$$(1.3) \qquad S\, l_\gamma H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0, \qquad l^\alpha H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0,$$

$\vec{l}$ est encore isotrope et il existe des a_{ij} ($a_{ji} = a_{ji}$; $i, j = 1, 2$) et des $b_{\alpha\lambda}$ ($b_{\alpha\lambda} = b_{\lambda\alpha}$) tels que

$$H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \sum a_{ij} (l_\alpha n_\beta^{(i)} - l_\beta n_\alpha^{(i)})(l_\lambda n_\mu^{(j)} - l_\mu n_\lambda^{(j)}) = b_{\alpha\lambda} l_\beta l_\mu + b_{\beta\mu} l_\alpha l_\lambda - b_{\alpha\mu} l_\beta l_\lambda - b_{\beta\lambda} l_\alpha l_\mu.$$

avec $b_{\alpha\lambda} l^\lambda = 0$. Par contraction

$$H_{\alpha\beta} = \tau l_\alpha l_\beta, \qquad \tau = b_\alpha{}^\alpha = -(a_{11} + a_{22}).$$

Le scalaire :

$$b^{\alpha\lambda} b_{\alpha\lambda} = \sum (a_{ij})^2 > 0$$

ne dépend que de H et du choix de $\vec{l}$.

2. Dans V_4 dont la métrique est (C^1, C^3 par morceaux), considérons un champ électromagnétique $F_{\alpha\beta}$ (C^0, C^2 par morceaux) satisfaisant aux équations de Maxwell du vide et relié au champ gravitationnel par les équations d'Einstein $R_{\alpha\beta}=\chi\tau_{\alpha\beta}$ ($\tau_{\alpha\beta}$ tenseur de Maxwell). Pour une hypersurface $S[f(x)=0]$ à la traversée de laquelle le tenseur de courbure et le tenseur dérivé du champ électromagnétique sont discontinus, j'ai montré ([1]) que $[R_{\alpha\beta,\lambda\mu}]$ définit une double 2-forme singulière de vecteur fondamental $l_\alpha=\partial_\alpha f$ (avec $\tau=0$) et que $[\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}]=\varphi_{\alpha\beta}l_\gamma$ où φ est une 2-forme singulière. A ces discontinuités nous associons les scalaires (notations du paragraphe 1)

$$e=-b^\alpha(\varphi)b_\alpha(\varphi), \qquad m=b^{\alpha\lambda}([R])b_{\alpha\lambda}([R]).$$

Des équations de Maxwell et des identités de Bianchi, on déduit les équations de propagation ([2])

$$(2.1)\qquad 2l^\rho\nabla_\rho[\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}]+(\nabla_\rho l^\rho)[\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}]=2l_\lambda F^{\lambda\rho}[R_{\rho\gamma,\alpha\beta}],$$

$$(2.2)\qquad 2l^\rho\nabla_\rho[R_{\alpha\beta,\lambda\mu}]+(\nabla_\rho l^\rho)[R_{\alpha\beta,\lambda\mu}]=\chi l_\lambda[\nabla_\alpha\tau_{\beta\mu}-\nabla_\beta\tau_{\alpha\mu}]-\chi l_\mu[\nabla_\alpha\tau_{\beta\lambda}-\nabla_\beta\tau_{\alpha\lambda}].$$

Il en résulte, à partir des expressions du paragraphe 1 :

$$\nabla_\rho(el^\rho)=2l_\lambda F^{\lambda\rho}b^\sigma b_{\rho\sigma}, \qquad \nabla_\rho(ml^\rho)=-2\chi l_\lambda F^{\lambda\rho}b^\sigma b_{\rho\sigma}.$$

Par suite ([3])

$$(2.3)\qquad \nabla_\rho\{(m+\chi e)l^\rho\}=0.$$

Les tenseurs $\tau_{\alpha\beta,\lambda\mu}=el_\alpha l_\beta l_\lambda l_\mu$ et $\theta_{\alpha\beta,\lambda\mu}=ml_\alpha l_\beta l_\lambda l_\mu$ ne dépendent que des discontinuités. En particulier

$$\theta_{\alpha\beta,\lambda\mu}=\frac{1}{2}\{[R^\rho{}_{\alpha,}{}^\sigma{}_\lambda][R_{\rho\beta,\sigma\mu}]+[R^\rho{}_{\alpha,}{}^\sigma{}_\mu][R_{\rho\beta,\sigma\lambda}]\},$$

(2.3) exprime que *le tenseur* $\theta_{\alpha\beta,\lambda\mu}+\chi\tau_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ *est conservatif* :

$$\nabla_\alpha(\theta^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}+\chi\tau^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu})=0.$$

3. J'ai appelé *radiation totale pure* ([1]) un état décrit par une métrique telle que le tenseur de courbure $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ définisse une double 2-forme singulière. Les rayons (trajectoires de $\vec{l}$) sont nécessairement des géodésiques isotropes ($l^\alpha\nabla_\alpha l^\beta=0$) et

$$(3.1)\qquad R_{\alpha\beta}=\tau l_\alpha l_\beta.$$

Si $\mu=b^{\alpha\lambda}(R)b_{\alpha\lambda}(R)$, le tenseur de Bel ([4]) :

$$(3.2)\qquad B_{\alpha\beta,\lambda\mu}=\frac{1}{2}(R^\rho{}_{\alpha,}{}^\sigma{}_\lambda R_{\rho\beta,\sigma\mu}+R^\rho{}_{\alpha,}{}^\sigma{}_\mu R_{\rho\beta,\sigma\lambda})$$

est égal à $\mu l_\alpha l_\beta l_\lambda l_\mu$. En évaluant la divergence du tenseur B et compte tenu des résultats énoncés on a

$$\nabla_\rho(\mu l^\rho)=\tau l^\rho\partial_\rho\tau.$$

On a ainsi d'après (3.1) :

$$\nabla_\rho(\tau l^\rho) = 0, \qquad \nabla_\rho\{(\mu - \tau^2) l^\rho\} = 0, \tag{3.3}$$

où $\tau = -(a_{11} + a_{22})$, $\mu - \tau^2 = 2((a_{12})^2 - a_{11} a_{22})$. Nous énoncerons :

THÉORÈME. — *Pour un état de radiation totale pure, les deux invariants définis à un facteur constant près par la trace et le discriminant de la forme quadratique de polarisation* $a_{ij}(R)$ *satisfont à des équations de continuité relativement à* $\vec{l}$. *Leur rapport est constant le long des rayons.*

En particulier $B_{\alpha\beta,\lambda\mu} - R_{\alpha\beta} R_{\lambda\mu}$ est conservatif. Dans le cas $(\tau = 0)$ d'un état de radiation gravitationnelle pure $\nabla_\rho(\mu l^\rho) = 0 (\mu > 0)$.

(1) LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893 et 247, 1958, p. 433; ∇ représente ici la dérivation covariante, [...] les discontinuités. PIRANI, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1089-1099.

(2) Obtenues dans un cas particulier indépendamment par Trautman et l'auteur.

(3) Résultat annoncé par STELLMACHER, *Math. Ann.*, 115, 1938, p. 765 avec un facteur numérique différent.

(4) BEL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1094.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Limite à la vitesse de la lumière d'un système particulier de paramètres d'Einstein-Kramers.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème du comportement des particules relativistes à spin a été traité dans des études antérieures (1), à l'aide des variables d'Einstein-Kramers. Dans cette Note on cherche ce que deviennent ces paramètres à la vitesse de la lumière. On montrera qu'ils constituent alors un système de trois vecteurs tridimensionnels orthonormés.

1. Les quatre paramètres d'Einstein-Kramers $a_\mu^{(\xi)}$ formant un système de quatre quadrivecteurs orthonormés sont définis par les relations

$$(1)\qquad a_\mu^{(4)} = \frac{u_\mu}{ic}, \qquad a_\mu^{(3)} = \frac{i}{2ch_0}\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\,a_\nu^{(4)} s^{\alpha\beta}, \qquad a_\mu^{(1)} = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\,a_\nu^{(2)} a_\alpha^{(3)} a_\beta^{(4)},$$

où u_μ représente la vitesse ($u_\mu u^\mu = -c^2$), $s_{\mu\nu}$ le tenseur antisymétrique moment cinétique, $h_0^{(2)} = s_{\alpha\beta} s^{\alpha\beta}$. Ces grandeurs sont attachées au centre de masse d'une particule douée d'un moment angulaire intrinsèque. Des quatre quadrivecteurs $a_\mu^{(\xi)}$ seul $a_\mu^{(4)}$ est du genre temps.

Les relations d'orthonomalité s'écrivent

$$(2)\qquad a_\mu^\xi a_\nu^\xi = \delta_{\mu\nu}, \qquad a_\mu^\xi a_\mu^\eta = \delta^{\xi\eta} \qquad (\mu,\ \nu,\ \xi,\ \eta \sim 1,\ 2,\ 3,\ 4),$$

le système n'est défini qu'à une rotation près autour de l'axe $a_\mu^{(3)} a_\mu^{(4)}$.

2. On obtiendra la limite à la vitesse de la lumière à l'aide d'une méthode utilisée par Weyssenhoff (2). Le paramètre naturel τ (temps propre) perdant toute signification sur le cône de lumière où $d\tau = 0$, on prendra un autre paramètre p soumis à la seule restriction

$$\tau' \equiv \frac{d\tau}{dp} \geqq 0,$$

de telle sorte que la condition $\tau' \to 0$ implique $d\tau = 0$. On définit alors un nouveau vecteur vitesse $w_\mu = dx_\mu/dp = \tau' u_\mu$, d'où $w_\mu w^\mu = -c^2\tau'^2$ qui tend vers zéro avec τ', on utilisera le paramètre $p \equiv t = x_0/c$. Les quantités w_μ ne forment plus un quadrivecteur mais un nouvel être géométrique qu'on peut appeler avec Weyssenhoff des « pseudovecteurs », on a

$$(3)\qquad \tau' = \frac{d\tau}{dt} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

3. Si, en suivant la méthode précédente, on remplace u_μ par $w_\mu = \tau' u_\mu$, $a_\mu^{(3)}$ et $a_\mu^{(4)}$ deviennent respectivement $\tau' a_\mu^{(3)}$ et $\tau' a_\mu^{(4)}$. Donc, d'après les relations (2),

$$(4)\qquad (\tau' a_\mu^{(3)})(\tau' a_\mu^{(3)}) = (\tau' a_\mu^{(4)})(\tau' a_\mu^{(4)}) = \tau'^2$$

si l'on définit

$$(5)\qquad \beta_\mu^{(3)} = \lim_{\tau' \to 0} \tau' a_\mu^{(3)}, \qquad \beta_\mu^{(4)} = \lim_{\tau' \to 0} \tau' a_\mu^{(4)},$$

les expressions (4) deviennent

$$\beta^{(3)}_{\mu}\beta^{(3)}_{\mu} = \beta^{(4)}_{\mu}\beta^{(4)}_{\mu} = 0, \tag{6}$$

on a, en outre, la condition d'orthogonalité

$$\beta^{(3)}_{\mu}\beta^{(4)}_{\mu} = 0. \tag{7}$$

(6) et (7) entraînent (application de l'inégalité de Schwarz)

$$\beta^{(3)}_{\mu} = i\lambda\beta^{(4)}_{\mu}, \tag{8}$$

où λ est un scalaire réel.

Posons

$$\beta^{(4)}_{4} = 1, \qquad b^{(4)}_{k} = i\beta^{(4)}_{k} \qquad (k = 1, 2, 3) \tag{9}$$

$b^{(4)}_{k}$ se comporte comme un vecteur tridimensionnel unitaire et l'on a

$$b^{(4)}_{k}b^{(4)}_{k} = 1. \tag{10}$$

Montrons que $\lambda = \pm 1$. Pour cela, partons de la relation

$$a'^{(2)}_{\mu}a'^{(3)}_{\nu} - a'^{(3)}_{\mu}a'^{(2)}_{\nu} = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}a'^{(4)}_{\alpha}a'^{(1)}_{\beta};$$

multipliée par τ' il vient à la limite, compte tenu de (8),

$$i\lambda(a'^{(2)}_{\mu}\beta^{(4)}_{\nu} - a'^{(2)}_{\nu}\beta^{(4)}_{\mu}) = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\beta^{(4)}_{\alpha}a'^{(1)}_{\beta},$$

les composantes d'espace du premier membre sont

$$i\lambda(a'^{(2)}_{0}\beta^{(4)}_{j} - a'^{(2)}_{j}\beta^{(4)}_{i}) = \varepsilon_{ijk4}\beta^{(4)}_{k}a'^{(1)}_{4},$$

qui s'écrit, puisque $a'^{(1)}_{4} = ia'^{(1)}_{0}$, $\beta^{(4)}_{j} = -ib^{(4)}_{j}$, $\beta^{(4)}_{4} = 1$,

$$\lambda\left(\vec{a}'^{(2)} \wedge \vec{b}^{(4)}\right) = a'^{(1)}_{0}\vec{b}^{(4)} - \vec{a}'^{(1)} \tag{11}$$

où les flèches indiquent qu'on se limite aux composantes d'espace, d'où

$$\lambda^{2}\left(\vec{a}'^{(2)} \wedge \vec{b}^{(4)}\right).\left(\vec{a}'^{(2)} \wedge \vec{b}^{(4)}\right) = \left(a'^{(1)}_{0}\vec{b}^{(4)} - \vec{a}'^{(1)}\right).\left(a'^{(1)}_{0}\vec{b}^{(4)} - a'^{(1)}\right),$$

$$\lambda^{2}\left[\left(\vec{a}'^{(2)}.\vec{a}'^{(2)}\right)\left(\vec{b}^{(4)}.\vec{b}^{(4)}\right) - \left(\vec{a}'^{(2)}.\vec{b}^{(4)}\right)^{2}\right] = a'^{(1)}_{0}a'^{(1)}_{0}\vec{b}^{(4)}.\vec{b}^{(4)} + \vec{a}'^{(1)}.\vec{a}'^{(1)} - 2a'^{(1)}_{0}\vec{a}'^{(1)}.\vec{b}^{(4)};$$

or, de (2) on déduit

$$\vec{a}'^{(1)}.\vec{a}'^{(1)} = 1 + a'^{(1)}_{0}a'^{(1)}_{0}, \qquad \vec{a}'^{(2)}.\vec{a}'^{(2)} = 1 + a'^{(2)}_{0}a'^{(2)}_{0},$$

$$\vec{a}'^{1}.\vec{b}^{(4)} = a'^{(1)}_{0}, \qquad \vec{a}'^{(2)}.\vec{b}^{(4)} = a'^{(2)}_{0}$$

et, compte tenu de (10), l'expression précédente donne $\lambda^2 = 1$, d'où

$$\beta^{(3)}_{\mu} = \pm i\beta^{(4)}_{\mu}.$$

Si l'on interprète avec Bohm et Vigier [3] $a'^{(3)}_{\mu}$ comme le pseudovecteur spin on retrouve le résultat connu qu'à la vitesse de la lumière le spin se couche parallèlement ou antiparallèlement sur la vitesse.

4. La limite de $a_\mu^{(1)}$ et $a_\mu^{(2)}$ est plus délicate à obtenir. Plaçons-nous dans un domaine où τ' est suffisamment petit pour pouvoir écrire

$$\tau' a_\mu^{(3)} = i\beta_\mu^{(4)} + \tau'^2 \delta_\mu^{(3)} + O_1(\tau'^2), \tag{12}$$

$$\tau' a_\mu^{(4)} = \beta_\mu^{(4)} + i\tau'^2 \delta_\mu^{(4)} + O_2(\tau'^2); \tag{13}$$

$\delta_\mu^{(3)}$ et $\delta_\mu^{(4)}$ sont des quadrivecteurs du genre espace, $O_1(\tau'^2)$ et $O_2(\tau^{2\prime})$ des infiniment petits d'ordre supérieur à τ'^2.

Pour $\tau' \neq 0$, $\tau' a_\mu^{(3)}$ et $\tau' a_\mu^{(4)}$ ne sont pas isotropes, donc leur norme doit être positive; en outre, ils ne cessent pas d'être orthogonaux. Ceci impose alors les trois conditions :

$$i\beta_\mu^{(4)} \delta_\mu^{(3)} > 0, \tag{14}$$

$$i\beta_\mu^{(4)} \delta_\mu^{(4)} > 0, \tag{15}$$

$$i\beta_\mu^{(4)} (\delta_\mu^{(3)} - \delta_\mu^{(4)}) = 0; \tag{16}$$

il est facile de voir que $\delta_0^{(4)} = 0$.

En effet, $\beta_4^{(4)} = 1$ et

$$\tau' a_\mu^{(4)} = \frac{\tau'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = 1 \quad \text{d'après (3)},$$

d'où

$$\tau'^2 \delta_0^{(4)} = 0, \qquad \text{soit} \quad \delta_0^{(4)} = 0.$$

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 564; F. HALBWACHS, P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 817; *ibid.* (sous presse); P. HILLION, T. TAKABAYASI et J.-P. VIGIER, *Z. Physik.* (sous presse).

(2) *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 19.

(3) *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1882.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Propagation des ondes de choc non ionisantes produites par décharge de condensateur dans un tube à gaz.* Note de M. **Roger Der Agobian** et Mlle **Lida Lifschitz**, présentée par M. Francis Perrin.

Influence de différents paramètres expérimentaux (pression du gaz, énergie et durée de la décharge du condensateur) sur la propagation d'une onde de choc non ionisante produite par cette décharge dans un tube à gaz.

Nous avons étudié la propagation d'une onde de choc non ionisante, en fonction des paramètres expérimentaux de la décharge condensée qui lui donne naissance.

La détermination précise de l'instant du passage de cette onde en un point connu est rendue possible, par les modifications qu'elle produit dans

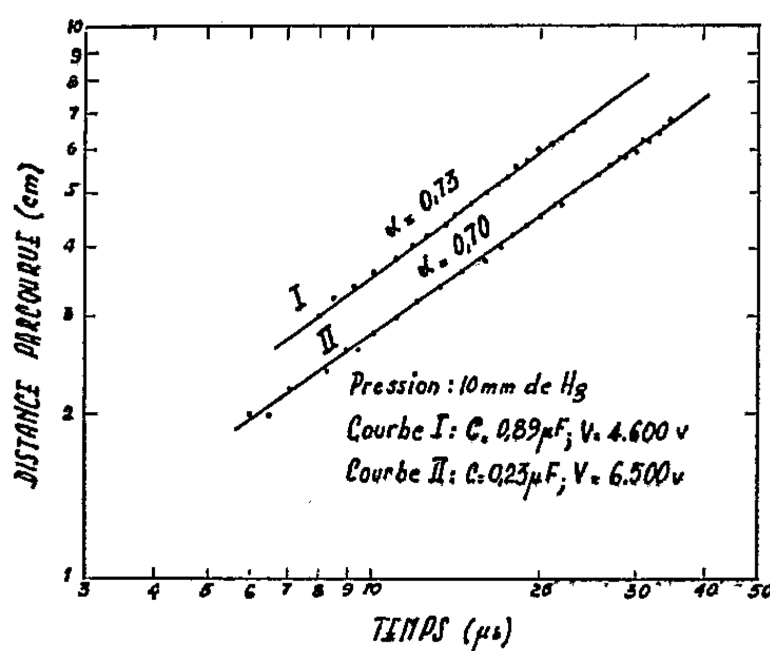


Fig. 1.

une tranche mince d'un plasma auxiliaire autonome créé préalablement dans le gaz (néon) où elle se propage [1].

Pour cette étude, nous avons mesuré la distance parcourue par l'onde de choc en fonction du temps (*fig.* 1). Les courbes de cette figure tracées en échelles logarithmiques, sont des droites de pentes α différentes. Ceci entraîne $x \propto t^{\alpha}$.

Nous avons comparé ces résultats aux prévisions théoriques de Harris [2]. Harris suppose qu'une énergie W est transformée instantanément en chaleur dans une tranche de gaz de faible épaisseur contenue dans un tube de choc et il néglige toute perte d'énergie.

A partir de ces hypothèses, il obtient la relation

$$x = \mathrm{K}\frac{\mathrm{W}^{\frac{1}{3}}\,t^{\frac{2}{3}}}{\rho_0^{\frac{1}{3}}},$$

avec ρ_0, masse spécifique initiale du gaz;

x, distance parcourue par l'onde de choc à l'instant t;
K, constante de proportionnalité.

Nos conditions expérimentales sont un peu différentes :

1° la tranche de gaz dans laquelle est dépensée l'énergie de la décharge (distance interélectrodes) a une épaisseur (70 mm) de même ordre que la distance x;

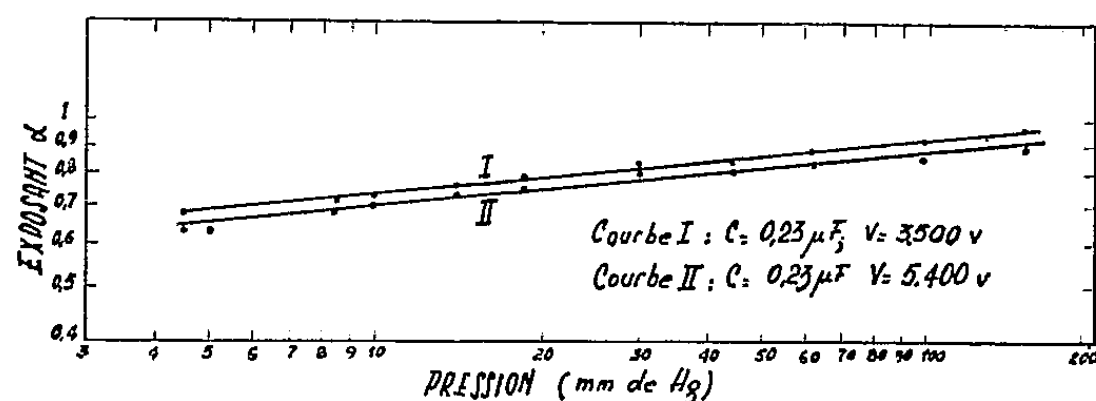


Fig. 2.

2° la décharge condensée, quoique très brève n'est pas instantanée;

3° les pertes d'énergie (pertes sur les parois) ne sont pas nulles.

Nous avons toujours trouvé en fonction du temps une loi analogue à celle trouvée par Harris, mais α dépend des conditions expérimentales.

On sait que la durée d'une décharge de condensateur dépend de sa capacité mais est, en première approximation, indépendante de sa tension de

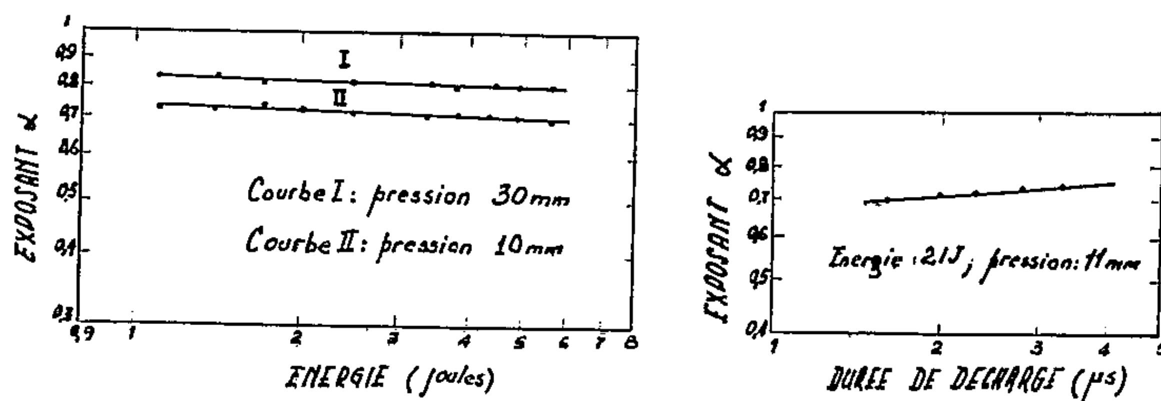


Fig. 3 et 4.

charge et de la pression du gaz ([3]). Ceci nous a permis d'étudier l'influence séparée de l'énergie, de la pression et de la durée de la décharge sur les variations de α.

Les figures 2, 3 et 4 représentent respectivement la variation de α avec la pression du gaz; l'énergie et la durée τ de la décharge.

L'examen de ces courbes donne la loi de variation cherchée

$$\alpha \propto p^{a} W^{b} \tau^{c},$$

a, b, c étant des constantes qui dépendent des caractéristiques du tube; a et c sont positifs, b est négatif.

Les valeurs obtenues pour α sont comprises entre 0,64 et 0,97 dans le domaine suivant de variation des paramètres :

pression : 4,5 à 150 mm Hg; énergie : 0,2 à 20 J; durée : 1 à 5 μs.

Nos valeurs de α sont généralement plus élevées que la valeur donnée

par Harris; ceci est dû à notre avis au fait que la tranche de gaz chauffée n'est pas mince par rapport à la distance d'observation.

Les variations de α avec les différents paramètres peuvent s'expliquer en tenant compte de l'influence des parois qui est d'autant plus sensible que

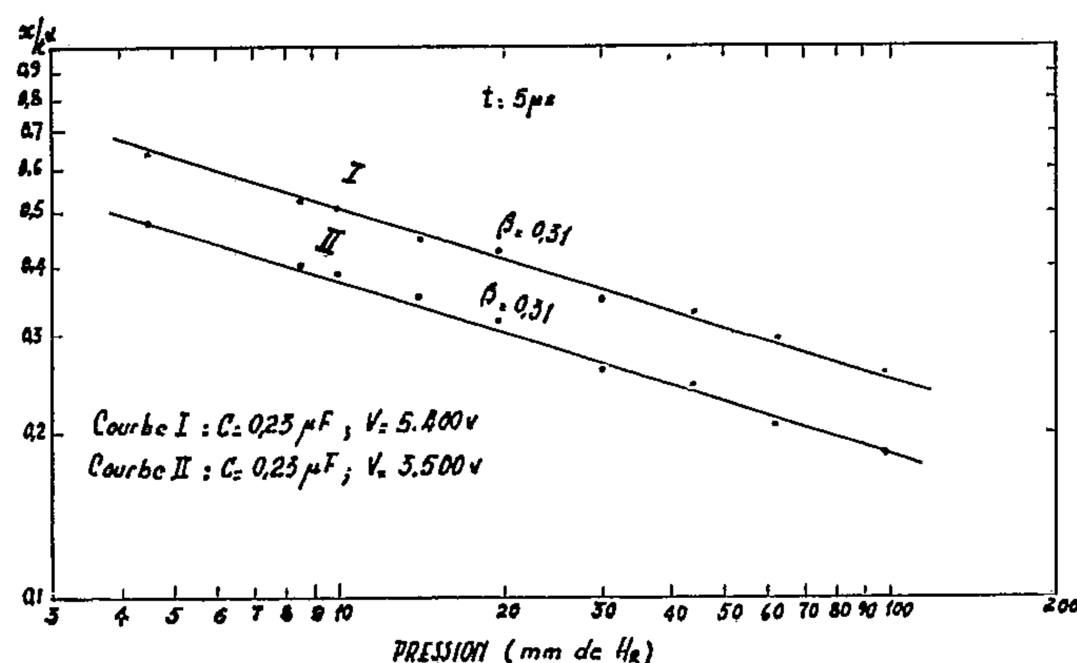


Fig. 5.

la célérité de l'onde est plus élevée; or, la célérité de l'onde croît avec l'énergie et décroît avec la pression. De plus, quand on fait croître la durée de la décharge à énergie constante, la puissance décroît, entraînant une décroissance de la célérité de l'onde de choc.

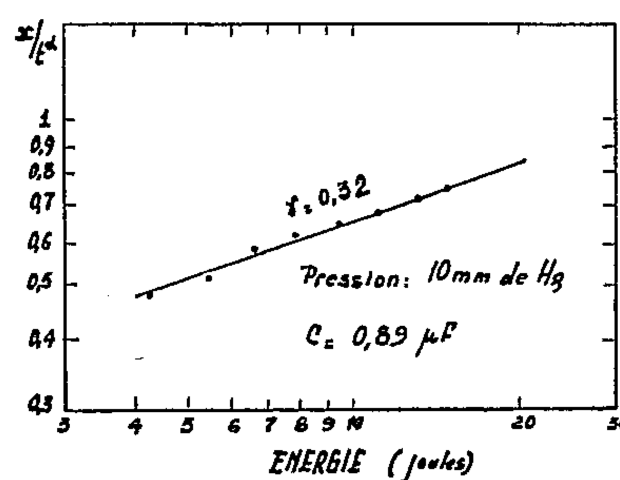


Fig. 6.

Nous avons étudié la variation de x/t^{α} à un instant donné en faisant varier l'énergie à pression constante (*fig.* 5) ou la pression à énergie constante (*fig.* 6) (ces mesures étant effectuées à τ constant).

Nous voyons sur ces courbes que $x \propto p^{-\beta} W^{\gamma}$.

Les exposants β et γ sont plus petits que ceux donnés par Harris. Nous expliquons ces différences : pour β, par l'augmentation avec la pression du rendement thermique; pour γ, par la diminution du rendement électrique avec l'énergie.

(1) R. Der Agobian, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 308.
(2) E. G. Harris, N. R. L. report 4858, 1956.
(3) M. Laporte, *Les lampes à éclairs lumière blanche*, Gauthier-Villars, Paris, 1949.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Calcul des champs. Solutions élémentaires associées à la fonction flux à travers un cercle d'axe* Oz. *Expressions analytiques de l'induction et de ses dérivées sur* Oz. Note (*) de MM. **Pierre Gautier** et **Michel Laudet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On précise la notion de solution élémentaire, proposée dans un article antérieur (1) et permettant de calculer la composante d'une induction magnétique quelconque (2) sur l'axe d'un cercle, à partir de la mesure du flux à travers ce cercle. Les expressions analytiques obtenues peuvent être utilisées pour le calcul numérique.

1. L'intérêt que présente la méthode proposée par M. Laudet (1) pour le calcul des champs magnétiques de l'Optique électronique (3), nous a conduits à reprendre le même problème sous forme analytique. Cela permet: *a.* de préciser la signification physique des «solutions élémentaires» utilisées; *b.* d'améliorer les résultats numériques au moyen des expressions mathématiques obtenues. Le mode de raisonnement que nous appliquons ici à la fonction flux est analogue à celui qu'on utilise couramment dans l'étude du potentiel (4).

Donnons-nous le flux d'une certaine induction magnétique $\vec{B}$ à travers un cercle de rayon a et d'axe Oz :

$$(1)\qquad \Phi(a, z) \equiv f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} g(u)\, e^{-iuz}\, du.$$

Proposons-nous de calculer le flux $\Phi(r, z)$ à travers un cercle de même axe, de rayon $r < a$ quelconque, et d'en déduire la composante

$$(2)\qquad B_z(0, z) = \lim_{r\to 0}\frac{1}{2\pi}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2}\right),$$

de $\vec{B}$ sur Oz, ainsi que les dérivées $B_z^{m} = (d/dz)^m B_z(0, z)$.

Dans le vide, la fonction $\Phi(r, z)$ obéit à l'équation

$$(3)\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = 0.$$

Si l'on cherche à exprimer $\Phi(r, z)$ sous forme d'intégrale de Fourier, on obtient

$$(4)\qquad \Phi(r, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{r I_1(ur)}{a I_1(ua)}\, g(u)\, e^{-iuz}\, du,$$

où I_1 désigne la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre 1. Cette solution convient, car elle satisfait à (3) et aux conditions aux limites $\Phi(a, z) \equiv f(z)$, $\Phi(0, z) \equiv 0$. On tire alors de (2) et (4) :

$$(5)\qquad B_z(0, z) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u g(u)}{a I_1(ua)}\, e^{-iuz}\, du.$$

2. Ainsi, lorsqu'on connaît la répartition $\Phi(a, z) \equiv f(z)$ du flux, la formule (5) permet de calculer l'induction B_z en tout point de l'axe Oz. *Le problème pratique consiste à déterminer la transformée de Fourier de $f(z)$* :

$$g(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\zeta)\, e^{iu\zeta}\, d\zeta. \tag{6}$$

Le flux $\Phi(a, z)$ est connu par ses valeurs expérimentales $\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_k, \ldots$ pour les abscisses $\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_k, \ldots$ équidistantes de $\Delta\zeta = l$. Si l'on admet que pour $\zeta_k - (l/2) < \zeta < \zeta_k + (l/2)$, $f(\zeta)$ conserve la valeur constante $f(\zeta_k) = \Phi_k$, on obtient

$$g(u) \cong \frac{l}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin\frac{ul}{2}}{\frac{ul}{2}} \sum_k \Phi_k\, e^{iu\zeta_k}, \tag{7}$$

valeur d'autant meilleure que l est plus petit. Substituons dans (5) :

$$B_z(0, z) = \sum_k \Phi_k \frac{l}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u}{a\,I_1(ua)} \frac{\sin\frac{ul}{2}}{\frac{ul}{2}} e^{iu(\zeta_k - z)}\, du. \tag{8}$$

On constate que Φ_k est multiplié par une fonction $b(\zeta_k - z) = b(\xi)$ *qui ne dépend pas du champ étudié*, et qu'on peut écrire

$$b(\xi) = \frac{l}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u}{a\,I_1(ua)} \frac{\sin\frac{ul}{2}}{\frac{ul}{2}} \cos u\xi\, du, \tag{9}$$

puisque le facteur de $\exp[iu(\zeta_k - z)]$ est pair. Si l'on pose $b^{(m)} = d^m b/dz^m$, on obtient finalement

$$B_z^{(m)}(0, z) = \sum_k \Phi_k b^{(m)}(\zeta_k - z). \tag{10}$$

Ce sont ces fonctions $b^{(m)}$, *calculables une fois pour toutes*, qu'on peut appeler « solutions élémentaires » associées à la fonction flux.

3. Pour les calculs numériques, il est commode : *a.* de représenter la formule (10) par un produit matriciel

$$[B_i^{(m)}] = [b_{ik}^{(m)}].[\Phi_k], \tag{10 bis}$$

avec $B_i^{(m)} = B_z^{(m)}(0, z_i)$, $b_{ik}^{(m)} = b^{(m)}(\zeta_k - z_i)$ [1]; *b.* de prendre comme unité de longueur le rayon a du cercle. Si l'on pose alors $l/a = h$, $z/a = x$, $b(z/a) = b(x)$, $ua = v$, on tire de (9) :

$$a^{m+2} b^{(m)}(x) = \frac{h}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{v^{m+1}}{I_1(v)} \frac{\sin\frac{vh}{2}}{\frac{vh}{2}} \cos\left(vx + m\frac{\pi}{2}\right) dv. \tag{11}$$

Si h est assez petit, $\sin(\nu h/2)/(\nu h/2)$ conserve une valeur voisine de 1 dans tout le domaine de variation de ν pour lequel la fonction $\nu^{m+1}/I_1(\nu)$, rapidement décroissante, contribue de manière sensible à l'intégrale. Par exemple, avec $h = 0,1$ on a, pour le calcul de $b(x)$, $(m = 0)$:

ν	0.	5.	10.	15.	20.
$\frac{\nu}{I_1(\nu)}$	2	0,205 459 958	0,003 743 933	0,000 045 714	0,000 000 471
$\frac{\sin\frac{\nu h}{2}}{\frac{\nu h}{2}}$	1	0,989 6	0,958 9	0,908 9	0,841 5

Dans ces conditions, on peut remplacer (11) par la formule plus simple

$$(12) \qquad a^{m+2}\beta^{(m)}(x) = \frac{h}{2\pi^2}\int_0^{+\infty}\frac{\nu^{m+1}}{I_1(\nu)}\cos\left(\nu x + m\frac{\pi}{2}\right)d\nu,$$

l'erreur étant d'autant plus petite que h est plus petit. Mais, lorsque $h \to 0$, $b^{(m)} \to 0$ et $\beta^{(m)} \to 0$; la somme (10) tend à avoir un nombre infini de termes : on retombe sur l'intégrale de Fourier. Pour le calcul, il faut trouver un compromis entre la longueur du pas h et le nombre de termes de (10). Remarquons cependant que, lorsque $h \to 0$, $b^{(m)}/h \to \beta^{(m)}/h$ valeur limite finie, *bien déterminée*. En outre, pour une valeur donnée de h, les solutions élémentaires $b^{(m)}$ tendent à se confondre *à grande distance* avec les fonctions $\beta^{(m)}$: en effet, pour les grandes valeurs de x, $\beta^{(m)}(x) - b^{(m)}(x)$ tend vers zéro par valeurs positives en raison du caractère rapidement oscillant du cosinus. La connaissance de ce comportement asymptotique est très intéressante pour les calculs par itérations successives, car il permet de limiter le domaine.

Dans des publications ultérieures, nous donnerons des tables numériques des fonctions $\beta^{(m)}$ et $b^{(m)}$, et nous les appliquerons à des exemples rigoureusement calculables destinés à servir de test à la méthode.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) M. LAUDET, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 73 A.

(2) P. GAUTIER, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 61.

(3) P. DURANDEAU, B. FAGOT et M. LAUDET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2 316.

(4) E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 410.

(*Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S. Toulouse*).

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un multivibrateur à une triode et sans courant de filament.* Note (*) de M. MARCEL R. E. BICHARA, présentée par M. Louis de Broglie.

On décrit un circuit capable de produire des ondes riches en harmoniques très semblables à ceux d'un multivibrateur, employant une seule triode et en se dispensant du courant d'allumage. L'effet fut observé par hasard, pendant les essais d'un récepteur à super-réaction.

1. Pendant les essais d'un récepteur à super-réaction j'ai noté que le courant anodique persistait pendant des heures après avoir « éteint » le filament. La figure 1 montre le circuit en question. Pendant la marche normale de l'appareil, le débit de la plaque était de 3 mA; par contre, quand on ouvrait le circuit du filament le courant descendait à 2,6 mA

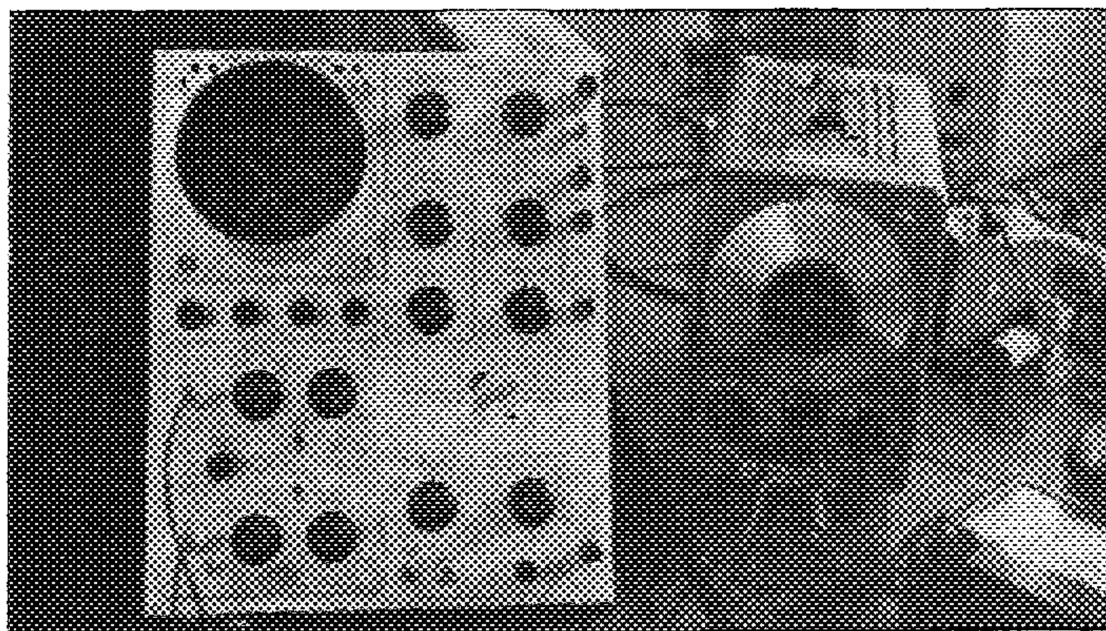


Fig. 1 *a*.

de moyenne avec des oscillations de presque 140 c/s. Un cycle de cette oscillation est reproduit par la figure 1. La photo 1 *a* montre l'onde originale avec l'onde de comparaison au-dessous d'elle. L'onde de comparaison est une onde sinusoïdale de 140 c/s et de 5 V d'amplitude.

2. Pour faciliter l'analyse j'ai simplifié le circuit comme le montre la figure 2. Seule la fréquence changea de 140 à 1,85 c/s.

L'amplitude des ondes des deux circuits est la même, presque 5 V, et l'impédance interne est à peu près 60 kΩ.

J'ai mesuré la température à la surface de la lampe même, et la figure 3 montre la variation de température quand la lampe fonctionne normalement et anormalement : dans le premier cas, 31° C et dans le second, 35,5° C.

3. On peut expliquer cet effet si l'on considère l'équation de Richardson et Dushman [effet de Schottky ([1])] pour l'émission thermoionique d'une substance à une certaine température :

$$I_v = I_0 \, e^{\frac{4,39\sqrt{kV}}{T}}, \qquad (1)$$

I_v, émission observée pour un voltage anodique V; I_0, émission d'électrons à champ nul; k, constante dépendante de la conformation de la plaque et du filament $(k' = \sqrt{k})$; T, température en degrés Kelvin (1100° K pour filament à couche d'oxyde); $e = 2{,}7182\ldots$.

Le cycle débute par un refroidissement relatif du filament, ce qui augmente I_v, entraînant un abaissement de V et une augmentation de T. Comme T augmente, le courant I_v baisse, ce qui cause l'augmentation de V et le cycle se répète indéfiniment.

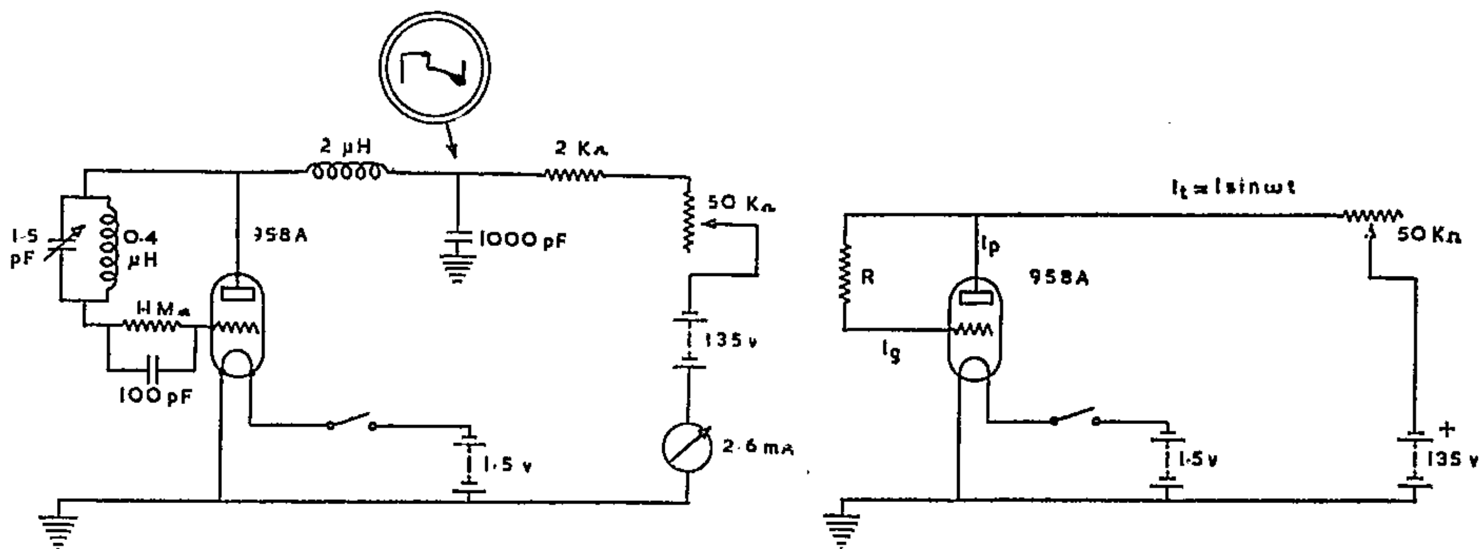


Fig. 1. Fig. 2.

La température de la grille est déterminée par

$$eV = \frac{1}{2} mv^2 . 10^{-7} J,$$

ce qui donne 0,144 cal/s (pour $I_g = 1$ mA). Puisque la période est de 1,85 c/s, on a 0,072 cal par demi-période et étant donné que $msT =$ cal, on obtient que T = 240° C (513° K), si :

Chaleur spécifique de la grille.........	s =	0,03 cal/deg.g
Masse de la grille.....................	m =	0,01 g
Courant de grille.....................	I_g =	1,0 mA
Charge électronique...................	e =	$1{,}59 . 10^{-19}$ Cb
Voltage de grille.....................	V =	60 V

La constante k' est déterminée par l'équation (1) et avec l'aide des courbes de la triode employée. On a obtenu ainsi :

Limite de T.

V_g.	I_v.	T(°K).
	2,6	1130
	3,0	1100
−5.........	6,0	962
	9,6	884
	9,8	880

Limite de k'.

V_g.	I_0.	k'_{min}.	k'.	k'_{max}.
−12.........	0,01	182,4	226,87	233,0
− 8.........	0,14	163,0	202,98	209,0
− 6.........	5,48	114,9	143,10	146,9
− 5.........	25,2	97,9	119,70	123,8
− 4.........	52,8	85,0	105,80	108,7
0.........	340,0	65,4	81,41	83,5
+ 4.........	1233	51,7	64,41	66,0
+ 8.........	4171	34,6	43,09	44,3

Considérant l'effet Miller (²), on voit que la constante de temps d'entrée de cette lampe est de l'ordre de

$T_s = CR = 34{,}4 . 10^{-12}\, 14 . 10^{9} = 0{,}58\,s$ (théorie : $f = 1{,}71$ c/s; pratique : $f = 1{,}85$ c/s).

4. On note, d'après l'analyse de Fourier de l'onde obtenue, une inté-

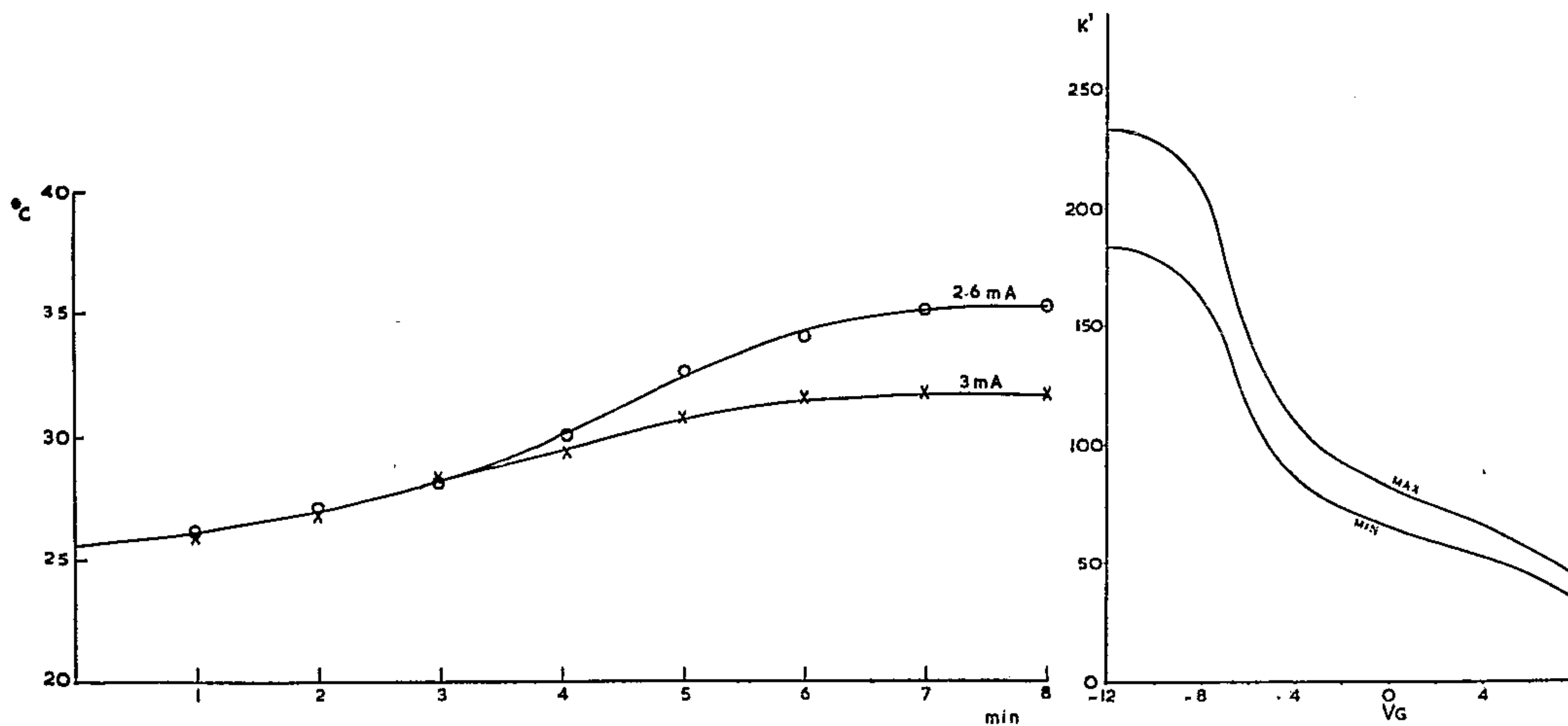


Fig. 3. Fig. 4.

ressante similitude au phénomène de Gibbs. Une onde pareille peut être approximée par les séries

$$\sum_{1}^{\infty} (-1)^{r-1} \frac{\sin rx}{r} \quad \text{et} \quad \sum_{1}^{\infty} (-1)^{r-1} \frac{\cos(2r-1)x}{2r-1}$$

bien connues et amplement traitées ailleurs (³).

5. Il faut noter que comme condition spécifique pour vérifier cet effet il est nécessaire que la triode n'ai jamais été surchargée par des courants excessifs.

6. Les conclusions qu'on en peut déduire sont que :

1° une certaine triode portée à une température déterminée peut engendrer des fréquences riches en harmoniques sans courant de filament;

2° on peut construire des multivibrateurs à une seule triode.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(¹) HENNEY, *Radio Eng. Handbook*, 3e éd., p. 240.

(²) F. E. TERMAN, *Radio Eng.*, 2e éd., 1937, p. 231.

(³) *Enc. d. math. Wiss.*, Bd. II, Tl. III, 2, p. 1203-1204; *Weyl. Rend. Circ. Mat. Palermo*, 29, 1910 et 30, 1910; COOKE, *Proc. London Math. Soc.*, 2e série, 22, 1928, p. 171; WILTON, *J. Math.*, 159, 1928, p. 144.

SPECTROGRAPHIE. — *Application de la théorie cinétique des gaz à l'étude du caractère spectral d'une émission.* Note (*) de M. **Henri Triché**, présentée par M. Paul Pascal.

La théorie cinétique des gaz permet de définir la puissance moyenne rayonnée par atome, nouveau facteur d'intensité des raies spectrales [1].

1. Si l'on cède à une masse de gaz déterminée une certaine quantité de chaleur, celle-ci se retrouve sous forme d'énergie cinétique des particules; on suppose que les chocs sont élastiques. La quantité de chaleur absorbée par le gaz est transformée uniquement en énergie cinétique; le gaz conserve l'énergie qu'on lui fournit, lentement ou rapidement.

2. Si l'on augmente de plus en plus la température en fournissant une quantité de chaleur de plus en plus grande, il arrive un moment où les chocs ne sont plus élastiques. L'énergie interne d'une particule (atome par exemple) peut augmenter à la suite d'un choc; cet accroissement d'énergie peut être restitué, complètement ou partiellement sous forme de radiation monochromatique. Contrairement au cas précédent, une partie de l'énergie cédée au gaz est dissipée sous forme de rayonnement (expérience du four de King) et si l'on veut conserver un état de régime permanent, il faudra fournir par unité de temps autant d'énergie sous forme de chaleur, que le gaz en perd par unité de temps sous forme de rayonnement, tandis que l'énergie cinétique reste constante. Pour maintenir le régime permanent, la puissance P fournie sous forme de chaleur doit être égale à la puissance cédée sous forme de rayonnement (en négligeant les autres pertes d'énergie). Tous les atomes ne rayonnent pas la même puissance, mais si leur nombre n est supposé très grand, *le quotient* P/n *définit la puissance disponible par atome;* c'est la puissance moyenne rayonnée par un atome.

Comparaison d'atomes différents à la même température. — Portons à la même température deux masses de gaz différents comprenant le même nombre d'atomes dans le même volume, leur énergie cinétique est la même. C'est le gaz le plus facilement excitable ou ionisable qui émettra le plus facilement un rayonnement. Si l'on fournissait la même puissance aux deux gaz, la température de celui qui est le plus facilement excitable s'abaisserait; si l'on veut maintenir égales les températures des deux gaz, il faut donc fournir une puissance plus élevée au gaz le plus facilement excitable. *A une température déterminée un atome facilement excitable ou ionisable rayonne en moyenne plus d'énergie par seconde qu'un atome peu excitable; la puissance disponible par atome est plus grande.*

Comparaison entre deux états permanents d'un même gaz correspondant à des températures différentes. — Partons d'un gaz qui a atteint un état de régime permanent (1); on lui a fourni une certaine quantité de chaleur pour qu'il atteigne la température T_1. A cette température on lui fournit

une certaine puissance P_1 qui compense les pertes par rayonnement. Pour atteindre le régime (2) correspondant à une température T_2 supérieure à T_1, il faut lui fournir une quantité de chaleur supplémentaire. Mais l'énergie cinétique devenant plus grande, les accroissements d'énergie interne par choc porteront en moyenne les atomes à des niveaux d'énergie supérieurs à ceux du régime (1) et les chocs seront plus nombreux. La puissance P_2 à fournir dans le cas du régime (2) est donc supérieure à la puissance P_1. Le nombre d'atomes étant le même dans les deux états, il en résulte que *la puissance disponible par atome pour le rayonnement croît avec la température.* Mais puisqu'à une température plus élevée certains atomes seront portés à des niveaux d'énergie supérieurs, les raies d'excitation élevée et, si la température est suffisante, les raies d'étincelle sont renforcées (c'est le résultat expérimental de King). Par suite, *si la puissance disponible par atome croît, les raies d'étincelle sont renforcées par rapport aux raies d'arc.* Nous retrouvons ainsi le résultat indiqué par l'auteur [1] et suggéré par les expériences sur l'influence de la puissance d'une source sur l'émission des raies et sur l'influence de l'introduction plus ou moins rapide d'un élément dans une source.

Influence du nombre d'atomes sur la température. — Prenons deux masses différentes du même gaz ($n > n'$) et portons-les à des températures telles que la puissance rayonnée soit la même. Dans le cas de la masse de n atomes la puissance disponible par atome est inférieure à celle qui correspond à la masse des n' atomes. Une source étant caractérisée par la puissance qu'elle peut fournir pour le rayonnement, on peut conclure que *pour obtenir une température élevée, on peut soit augmenter la puissance de la source, soit diminuer le nombre d'atomes présents dans cette source.* Il en résulte que si l'on diminue de plus en plus le nombre d'atomes émetteurs dans une source, l'intensité d'une raie d'arc n'est pas proportionnelle au nombre d'atomes dans la source : puisque la puissance par atome croît, l'intensité des raies d'étincelle s'accroît par rapport à celles des raies d'arc; la proportion d'atomes neutres diminue : c'est ce qui explique la « disparition » des atomes de potassium lorsqu'on diminue suffisamment leur concentration dans une flamme [2].

Variation de la puissance disponible par atome en fonction de la température. — Dans un groupe d'atomes, la partie de l'énergie cinétique cédée par choc et transformée en énergie interne dépend de la valeur de cette énergie cinétique et du nombre de chocs par seconde. Pour un choc entre un atome au repos de masse m_2 et un atome de masse m_1 ayant une vitesse v_1, on sait que l'énergie interne maximale qui peut être acquise par les atomes est [3]

$$U_m = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 v_1^2}{2}.$$

On peut admettre que l'énergie interne acquise par un ensemble d'atomes et, par suite, la puissance rayonnée, est proportionnelle à l'énergie cinétique

du gaz à partir de la valeur pour laquelle un choc n'est plus élastique; il faut que U_m soit supérieure à l'énergie interne qu'un atome est susceptible d'acquérir. On peut obtenir une relation approximative simple en écrivant que la puissance disponible par atome est proportionnelle à un facteur dépendant de la nature de l'atome (en particulier du potentiel d'ionisation i) à l'énergie cinétique du gaz E_c et au nombre de chocs Z :

$$p = f(i, \ldots) E_c Z.$$

Dans une même source formée d'atomes A et B, le rapport p_A/p_B est indépendant de la température, il ne dépend que de la nature des atomes. Posons $m_A = f(i_A, \ldots)$, m est constant dans un certain domaine de températures correspondant par exemple à la présence d'atomes neutres et d'atomes ionisés une fois. La puissance totale P rayonnée est donnée par la relation

$$P = p_A n_A + p_B n_B,$$

on retrouve la relation proposée antérieurement ([1]) :

$$p_A = \frac{P}{n_A + \frac{m_B}{m_A} n_B}.$$

Remarquons que les raisonnements s'appliquent à des particules : atomes ou molécules; on peut donc prévoir que, dans une source contenant atomes et molécules, la présence d'atomes modifiera l'émission des molécules et *vice versa*.

On peut rapprocher de cette théorie les résultats de L. A. King ([3]) : influence de la puissance dissipée par la colonne de l'arc sur les transitions et relation de la puissance dissipée par unité de longueur de la colonne avec la température centrale de celle-ci.

(*) Séance du 4 mai 1959.

([1]) H. Triché, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1718.

([2]) E. F. M. Van des Held et J. M. Heierman, *Physica*, Pays-Bas, 3, 1936, p. 31-47.

([3]) J. D. Cobine, *Gaseous conductors*, Dover Publication, New York, 1957, p. 4.

([4]) L. A. King, *Proc. sixth Int. Conf. Spectroscopy*, Amsterdam, 1957, p. 152-161.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'état métastable des molécules de colorants : bandes d'absorption dans le domaine visible.* Note (*) de Mlle **Elisabeth Laffitte** et M. **Guy Nouchi**, transmise par M. Auguste Rousset.

Dans le spectre d'absorption des solutions de colorants illuminées et refroidies, on décèle en général, du côté des grandes longueurs d'onde de la bande de la molécule normale, de faibles épaulements qu'on attribue aux molécules à l'état métastable. Nous indiquons une technique qui nous a permis de transformer ces épaulements en bandes distinctes.

L'accumulation de molécules à l'état métastable nécessite un *solvant solide*, un *refroidissement poussé* et une *illumination intense*. La comparaison des courbes d'absorption à basse température avec et sans illumination met en évidence l'absorption due aux molécules dans l'état métastable [1].

Technique habituelle. — L'absorption était mesurée au spectrophotomètre à double faisceau Spekker de la firme Hilger.

Dans un cryostat à deux étages (chaque étage s'adaptant sur l'un des trajets du double faisceau du photomètre), nous avons obtenu une température voisine de — 180° C en utilisant l'azote liquide.

Le solvant employé était le plexiglass, solide dès la température ordinaire. Nous avons réalisé des couches colorées de 0,7 mm d'épaisseur à la surface de lames de plexiglass de 1 cm d'épaisseur.

La forte absorption du plexiglass dans l'ultraviolet et la sensibilité des plaques photographiques nous ont obligés à limiter notre étude au domaine des radiations comprises entre 400 et 700 mμ.

L'illumination intense du colorant était obtenue au moyen d'une lampe à vapeur de mercure Philips SP 500 à circulation d'eau.

Résultats. — On place l'échantillon coloré sur le faisceau supérieur du photomètre et un bloc de plexiglass incolore (échantillon de référence) sur le faisceau inférieur. Nous traçons les courbes d'absorption dans les conditions suivantes : A, à la température ordinaire; B, au refroidissement maximum; C, toujours au refroidissement maximum mais le colorant illuminé depuis 20 mn.

Nous avons vérifié que, une fois l'illumination supprimée et le refroidissement maintenu, la courbe d'absorption tend progressivement vers la courbe B. De même, l'ensemble étant revenu à la température ordinaire, on retrouve la courbe initiale A; ceci prouve que les transformations subies par le colorant sont réversibles.

Nous avons étudié [2] les colorants : fluorescéine, rhodamine B, trypaflavine, orangé d'acridine, violet cristallisé, violet de méthyle et vert malachite.

Effet du refroidissement. — Le refroidissement augmente l'absorption

sur toute l'étendue de la courbe et principalement au voisinage du maximum. Si dans certains cas cet effet reste faible et peut s'expliquer par la contraction du plexiglass, par contre, pour la fluorescéine, l'orangé d'acridine et le violet de méthyle, l'augmentation de la densité optique du maximum d'absorption est nettement plus importante et s'accompagne d'une légère déformation d'un épaulement du côté des courtes longueurs d'onde. Ces colorants présentent deux formes isomériques ayant des bandes d'absorption voisines; on peut penser que le refroidissement favorise la forme dont l'absorption est la plus intense.

Effet de l'illumination. — Si l'on illumine l'échantillon refroidi, on abaisse le maximum normal et, à l'exception de la rhodamine B et du vert mala-

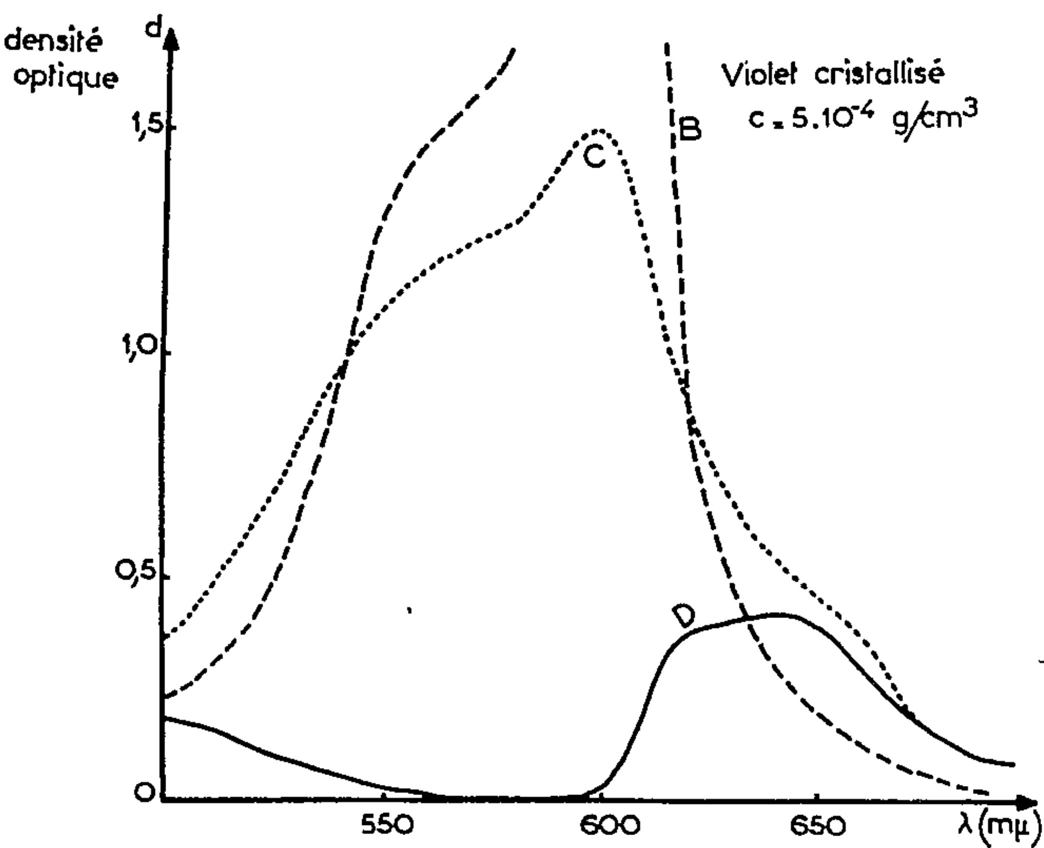


Fig. 1.

chite, on fait apparaître, du côté des grandes longueurs d'onde, un ou deux épaulements que nous avons attribués à l'absorption des molécules à l'état métastable. On voit sur la figure cet effet dans le cas du violet cristallisé.

Dans le tableau, nous avons reporté pour chaque colorant les longueurs d'onde, en millimicrons, du maximum de la bande normale (colonne 1), et des épaulements que nous avons observés à l'état métastable (colonne 2). Nous y avons ajouté les résultats d'autres auteurs ([3]), ([4]) :

	1.	2.					
Fluorescéine	445	465	500	(550)	(640)		
Lewis ([1])	436		510		650		
Zanker, Miethke ([3])	443	470			620	920	1 140
Orangé d'acridine	500	530		(545)	(630)		
Zanker, Miethke ([4])	495	540			650		1 265
Trypaflavine	470	(505)	530	555	(650)		
Violet cristallisé	597	(620)	640				
Violet de méthyle	585		630				

Pour chaque colorant, nous avons répété les expériences avec des échantillons dont les concentrations ont varié de 1 à 15.10^{-4} g/cm^3.

Pour la fluorescéine, l'orangé d'acridine et la trypaflavine, les épaulements dus à l'état métastable apparaissent d'autant mieux que la concentration des échantillons est plus faible : c'est ce que Zanker et Miethke ([4]) ont trouvé pour l'orangé d'acridine. Pour le violet cristallisé et le violet de méthyle, c'est, au contraire, aux plus fortes concentrations que ces épaulements apparaissent le plus nettement. Si G. N. Lewis ([5]) n'a pas trouvé de bande de l'état métastable pour le violet cristallisé, c'est probablement parce que la concentration qu'il utilisait était beaucoup trop faible. Ces deux groupes de colorants correspondent à deux formes différentes de molécules.

Technique différentielle. — Les accidents dus à l'absorption par les molécules passées à l'état métastable se présentent sur les courbes C comme des épaulements voisins de la bande normale, peu accentués et difficiles à pointer avec précision. Si donc on peut compenser l'absorption des molécules restées à l'état normal, on mettra plus nettement en évidence l'absorption des seules molécules à l'état métastable. Nous avons opéré de la façon suivante : sur le faisceau inférieur du photomètre, *nous avons pris comme échantillon de référence un bloc coloré obtenu avec la même concentration que l'échantillon à étudier; son épaisseur a été ajustée pour que la densité optique de son maximum d'absorption à l'état refroidi soit aussi voisine que possible de celle de l'échantillon à étudier refroidi et illuminé.* Cette méthode est d'autant plus sûre que le coefficient d'absorption des molécules à l'état métastable tend vers zéro au voisinage de la bande normale. La courbe D obtenue dans les conditions ci-dessus est alors due en grande partie aux molécules à l'état métastable et les épaulements de la courbe C y apparaissent sous forme de bandes détachées (*fig.*). Nous avons pu ainsi confirmer les bandes de l'état métastable trouvées par l'autre méthode et quelquefois en découvrir de nouvelles que nous avons reportées entre parenthèses dans le tableau. Le succès de cette méthode tient aussi à l'emploi d'échantillons de grande densité, ce qui permet d'illuminer un plus grand nombre de molécules.

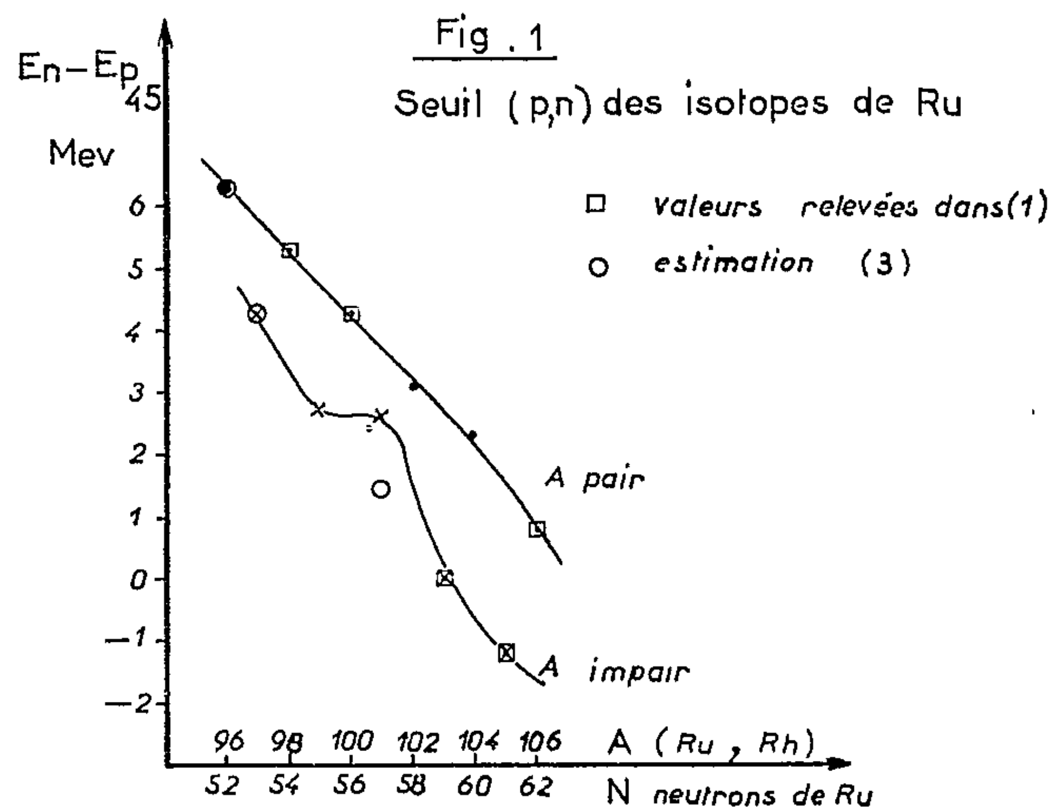
(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) G. N. Lewis, D. Lipkin et T. Magel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3005.
(2) G. Nouchi, *Thèse* 3e *Cycle*, Bordeaux, 1958.
(3) V. Zanker et E. Miethke, *Z. f. Natürforschung*, 12*a*, 1957, p. 385.
(4) V. Zanker et E. Miethke, *Z. Phys. Chim.*, Frankfurt, 12, 1957, p. 13.
(5) G. N. Lewis, T. Magel et D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1774.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des seuils des réactions (p, n) des divers isotopes de ruthénium.* Note (*) de Mmes **Christiane Lévi**, **Lily Papineau**, **Claudine Redon-Latapie** et Mlle **Noëlle Saunier**, présentée par M. Francis Perrin.

Les seuils (*p*, *n*) des isotopes ^{99}Ru, ^{101}Ru, ^{102}Ru, ^{104}Ru ont été mesurés. On compare la variation des différences de masse des isobares Ru-Rh à celles des isobares Mo-Tc.

Nous avons entrepris la détermination des seuils (*p*, *n*) de quelques isotopes du ruthénium afin d'obtenir une systématique complète des différences de masse des isobares Ru-Rh en fonction du nombre de neutrons.



Ce travail se place dans le cadre d'une étude des énergies de liaison de neutrons dans les noyaux ayant un nombre de neutrons immédiatement supérieur à 50.

Les mesures ont été faites au Van de Graaff de Saclay à l'aide d'isotopes séparés au Séparateur d'isotopes de M. Cassignol. Ces isotopes étaient déposés sur du tantale, leur pureté a été vérifiée soit par leur excitation coulombienne, soit par activation; dans aucun d'eux nous n'avons décelé de trace des voisins.

Les mesures ont été effectuées par détection des neutrons lents.

Nous avons été un peu gênées par des impuretés de carbone et d'oxygène, mais nous avons pu en tenir compte dans l'analyse des courbes.

Nous avons mesuré le seuil (*p*, *n*) des isotopes suivants :

— ^{99}Ru : seuil à 2,77 ± 0,03 MeV. Nous avons vérifié par activation qu'il s'agit bien de la formation de ^{99}Rh (4,7 h). Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par radioactivité [1].

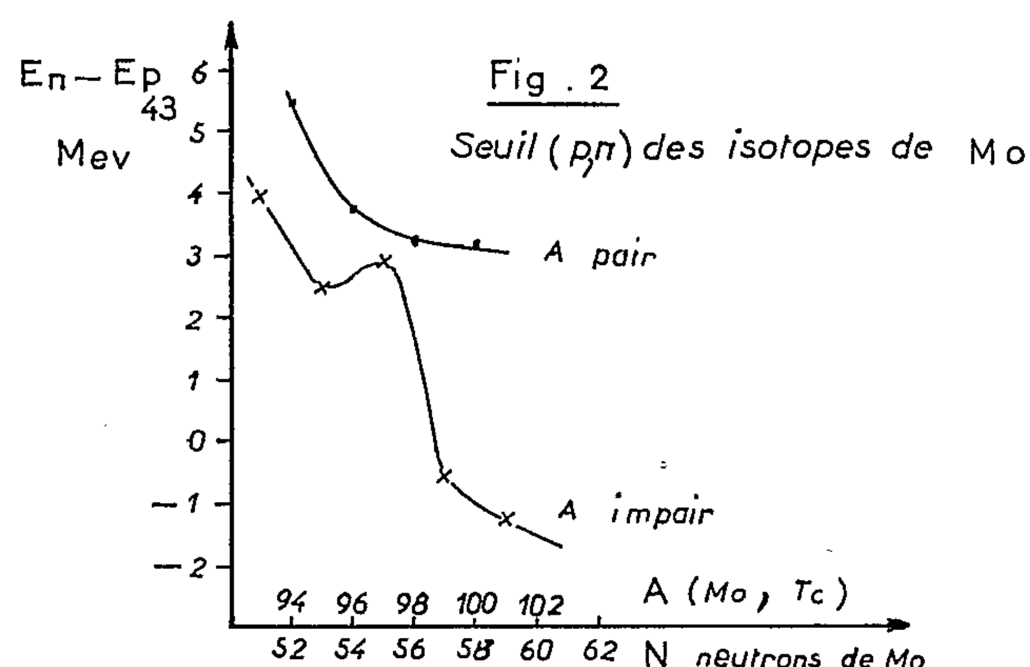
— ^{101}Ru : seuil à 2,62 ± 0,03 MeV. Cette valeur est en bon accord

avec la valeur 2,6 $\pm$ 0,3 obtenue par Blaser [2], mais notre méthode expérimentale permet d'obtenir une précision meilleure. Par contre, la valeur de la différence de masse obtenue avec ces deux mesures de seuil (p, n) est en contradiction avec la valeur interpolée par K. Way dans ses systématiques [3]. Nous avons vérifié que le seuil que nous avons vu n'était pas celui d'un niveau excité, par l'absence du rayonnement γ correspondant. Il y aurait peut-être lieu de reprendre les mesures de radioactivité et de rechercher si ^{101}Rh n'émet pas un rayonnement β^+ très peu intense.

— ^{102}Ru : seuil à 3,04 $\pm$ 0,04 MeV en bon accord avec l'énergie du spectre β^+ du ^{102}Rh allant au fondamental de ^{102}Ru [1].

— ^{104}Ru : seuil à 2,36 $\pm$ 0,03 MeV déterminé également par activation.

Soient E_n et $E_{p_{45}}$ les énergies de liaison du dernier neutron de Ru et



du 45e proton du Rh isobare et Δm la différence de masse des deux noyaux isobares.

$$E_n - E_{p_{45}} = \Delta m + mc^2 + 0{,}878\ \text{MeV} = \text{énergie du seuil } (p, n).$$

Sur la figure 1, nous avons porté les valeurs $E_n - E_{p_{45}}$ connues soit par mesures de seuil, soit par radioactivité [1]. Nous pouvons ainsi tracer deux courbes : courbe des isotopes pairs et courbe des isotopes impairs.

Sur la figure 2, nous avons porté les valeurs $E_n - E_{p_{43}}$ obtenues précédemment pour le molybdène [4].

La comparaison des courbes correspondantes sur les deux figures suggère les remarques suivantes :

1° La valeur $E_n - E_{p_{45}}$ pour les isobares pairs Ru-Rh décroît régulièrement quand le nombre des neutrons augmente, ce qui n'est pas le cas pour les isobares Mo-Tc.

2° Si l'on admet dans le cas de ^{101}Ru que la bonne valeur est celle fournie par les mesures de seuil (p, n), la courbe des isobares impairs a la même allure que celle des Mo-Tc, mais la brusque diminution de valeur se place après 58 neutrons et non après 56 neutrons comme pour Mo.

Ceci indiquerait un mode de remplissage différent, la couche $g_{7/2}$ se remplirait par paires dès le début dans le cas de Ru.

Pour pouvoir préciser ceci, il serait intéressant de disposer des valeurs des énergies de liaison E_n de tous les isotopes de Ru.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) *Rev. Mod. Phys.*, 30, n° 2, 1958; *Nuclear Data Sheets*, 1958.
(2) BLASER et al., *Helv. phys. Acta*, 24, 1951, p. 441.
(3) K. WAY et WOOD, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 119.
(4) LATAPIE et al., *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 672.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la théorie de la chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Paul Jaulmes** et **Robert Mestres**, présentée par M. René Fabre.

Calcul de la relation d'échange entre les phases gazeuse mobile et liquide immobile le long d'une colonne assimilée à une série de plateaux laveurs. Les particularités des courbes enregistrées sur les chromatographes sont calculées à partir du coefficient de partage gaz/liquide du corps étudié. Cette théorie permet la discussion des conditions d'emploi de cette méthode de séparation.

Dans une colonne de L cm de longueur définissons une longueur élémentaire h telle que le gaz qui s'en échappe soit en équilibre avec le liquide qui se trouve réparti sur le support solide. Cette longueur h correspond à un plateau théorique. Soit M la masse de ce liquide retenu sur cet élément. A une pression et une température données, le rapport K de la concentration de la substance étudiée dans le gaz mobile à sa concentration dans le liquide immobile est constant et caractéristique de cette substance.

Initialement on fixe sur le premier plateau, servant de capteur, la quantité Q de substance à étudier. La quantité Y de cette substance entraînée dans la colonne par la masse N de gaz est donnée par la relation [1]

$$Y = Q\left(1 - e^{-\frac{K}{M}N}\right).$$

Cette quantité entraînée est fixée sur le plateau suivant servant de premier laveur pour en être ultérieurement chassée et ainsi de suite. On peut calculer la quantité Z_n qui a traversé n laveurs en remarquant que la quantité de substance qui se trouve sur le $n^{\text{ième}}$ plateau laveur est égale à la quantité Z_{n-1} qui y est entrée, diminuée de celle (Z_n) qui en est partie et qu'à tout moment la concentration dZ_n/dN dans le gaz qui s'en échappe est proportionnelle à la concentration $(Z_{n-1} - Z_n)/M$ de ce corps dans le liquide

$$\frac{dZ_n}{dN} = K\frac{Z_{n-1} - Z_n}{M}.$$

L'intégration des diverses équations différentielles établies pour le 1er, le 2e, le 3e, ..., le $n^{\text{ième}}$ plateau conduit à la relation

$$Z_n = Q\left[1 - e^{-\frac{K}{M}N}\left(1 + \sum_1^n \frac{K^n}{n!\,M^n}N^n\right)\right].$$

La fonction dérivée donne la concentration enregistrée par le détecteur à la sortie de la colonne

$$\frac{dZ_n}{dN} = \frac{Q}{n!\,N}\left(\frac{K}{M}N\right)^{n+1} e^{-\frac{K}{M}N}.$$

La dérivée seconde s'annule pour $N = n\,(M/K)$, abscisse du sommet du « pic », dont la hauteur est

$$\frac{dZ_n}{dN} = Q\,\frac{K n^n}{M n!}\,e^{-n} \qquad \text{soit, pour } n \text{ supérieur à 10 :} \quad \frac{dZ_n}{dN} = Q\,\frac{K}{M}\,\frac{1}{\sqrt{2\pi n}}.$$

La courbe $(dZ_n/dN,\ N)$ présente deux points d'inflexion I' et I'' dont les abscisses sont données par les deux racines de la dérivée troisième

$$N' = \frac{M}{K}(n - \sqrt{n}), \qquad N'' = \frac{M}{K}(n + \sqrt{n}).$$

La courbe est dissymétrique, car le rapport des ordonnées des points d'inflexion $(\sqrt{n}+1)^n/(\sqrt{n}-1)^n\,e^{2\sqrt{n}}$ ne tend vers 1 que pour n infini.

Fig. 1.

Largeur du « pic » et nombre de plateaux théoriques. — Le segment $T'T''$, limité par l'intersection des deux tangentes aux points d'inflexion avec l'axe des abscisses, est égal à $4\sqrt{n}(M/K)$. Ce segment ou « largeur conventionnelle du pic », est le double de la différence des abscisses des points d'inflexions.

Le nombre de plateaux théoriques d'une colonne est égal à $n = 16\,[N_1^2/(T'T'')^2]$ où N_1 est la quantité de gaz nécessaire pour faire sortir du chromatographe le « sommet du pic ».

La largeur b du pic, à une hauteur définie par le rapport R de l'ordonnée considérée BC à la hauteur du pic AC, est donnée par les racines m' et m'' de l'équation

$$R = \frac{m^n}{n^n}\,e^{(n-m)} \qquad \text{où} \quad m = N\frac{K}{M}$$

[ce changement de variable réduit à une seule les courbes $(dZ_n/dN,\ N)$, quels que soient K et M].

Le rapport $p = (m'' - m')/\sqrt{n}$ est égal à 2,35, 4,89, 6,07 et 7,45 pour les valeurs suivantes de R : 0,5, 0,05, 0,01 et 0,001.

La largeur b du pic est mesurée par $b = p\sqrt{n}(M/K)$ d'où $n = p^2(N^2/b^2)$.

Nombre minimum de plateaux. — La mesure de la largeur b du pic, appelée « base » lorsque R est petit, permet de calculer le nombre minimum de plateaux pour obtenir la séparation de deux corps (1) et (2) dont la volatilité dans le solvant immobile est égale à K_1 et K_2.

Si N_1 et N_2 sont les abscisses des sommets des pics des deux corps, b_1 et b_2 les largeurs des bases à la hauteur R, il faut que $N_1 + (b_1/2) \leqq N_2 - (b_2/2)$ soit, en remplaçant N et b par leurs valeurs

$$n \geqq \frac{p^2}{4}\left(\frac{K_1 + K_2}{K_1 - K_2}\right)^2.$$

Mesure simplifiée des quantités de substances séparées. — La surface totale du pic s'obtient en multipliant sa hauteur par sa largeur mesurée aux 45,4 % de sa hauteur. Le produit de la hauteur par la largeur mesurée à la demi-hauteur n'est égal qu'aux 93,9 % de la surface totale du pic.

Corrections dues à la détente du gaz dans la colonne. — Le coefficient K est modifié par la détente résultant de la « perte de charge » du gaz vecteur dans la colonne. Dans toutes nos formules on doit remplacer K par le coefficient moyen K_m :

$$K_m = \frac{3}{2}\,\frac{\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^3 - 1}K_1,$$

où K_1 est la valeur du coefficient K sous la pression de sortie p_1 et où p_0 est la pression à l'entrée de la colonne.

Notre théorie est en bon accord avec les résultats des théories de MM. James, Martin, Synge [2] et autres. Elle permet de calculer les conditions d'une séparation par chromatographie dès qu'on connaît K, coefficient mesurable directement. Elle est également valable pour l'extraction par solvants non miscibles.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) P. Jaulmes, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 158 et 8, 1942, p. 238.

(2) A. J. P. Martin et R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, 35, 1941, p. 1358 et A. T. James, et A. J. P. Martin, *Ibid.*, 50, 1952, p. 679.

(*Laboratoire de Chimie analytique et Toxicologie de la Faculté de Pharmcie de Montpellier.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Solutions diluées. Modèle de molécule dissociée.* Note (*) de M. **Florent Heitz**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note antérieure, il a été montré qu'une molécule dissociée d'un électrolyte 1-1 en solution pouvait être considérée comme l'ensemble d'un anion et d'un cation dont l'électron de valence décrit une trajectoire autour des deux ions. Dans le cas où la solution n'est plus très diluée, cette trajectoire a pour rayon moyen $r_i = (1/K) + \mathring{a}$, 1/K étant le rayon de l'atmosphère ionique.

Avec la même hypothèse que dans la Note antérieure [1], dès que la solution contient un certain nombre de molécules de l'électrolyte, il se trouve que, pour les électrolytes usuels, si l'électron de valence décrivait une trajectoire de rayon $r_i = Dr_j$, ce rayon r_i serait si grand du point de vue moléculaire que les trajectoires des électrons de valence de chaque ion s'enchevêtreraient les unes les autres.

Il y a donc interaction électrique des particules les unes sur les autres, ce qui modifie ce rayon r_i de l'électron de valence.

Pour calculer les influences électriques agissant sur un électron de valence d'un anion A^- il faut tenir compte non seulement de l'influence de l'ion M^+ le plus voisin, mais encore de toutes les autres charges, à savoir les autres électrons de valence (qui appartiennent aux autres anions) et les autres cations de la solution. C'est en somme le problème résolu par la théorie de Debye et Hückel qui montre que tout se passe comme si chaque ion était soumis à l'effet d'une charge de signe opposé à la distance $(1/K) + \mathring{a}$ où 1/K est le rayon de l'atmosphère ionique et $\mathring{a}$ la distance minimale d'approche des ions définis dans la théorie de Debye et Hückel. Le calcul effectué dans cette théorie est encore valable ici car l'électron de valence se trouve suffisamment loin du noyau pour qu'on puisse négliger les forces autres que celles d'origine coulombienne [2], [3], [4], [5].

L'interprétation dans notre système consiste à considérer que l'électron de valence ne se trouve plus à une distance moyenne Dr_j de A ou de M^+ mais précisément à cette distance

$$\frac{1}{K} + \mathring{a} \leqq D r_j.$$

Sa trajectoire étant toujours en première approximation une ellipse de foyers M^+ et A.

En moyenne dans le temps, de telles molécules dissociées se comporteront encore comme des molécules d'une solution idéale, c'est-à-dire sans actions électrostatiques les unes sur les autres. En effet, chaque molécule dissociée est assimilable à un dipôle mais dès qu'on est suffisamment loin de ce dipôle qui, en moyenne dans le temps, a une position quelconque dans l'espace, l'effet moyen en un point extérieur peut être considéré comme nul.

Par contre, dans chacune de ces molécules dissociées, les ions seront soumis aux mêmes effets que dans une solution réelle.

En effet, au point de vue électrique chaque ion sera soumis à l'effet d'une charge électrique de signe opposé situé à la distance $(1/K) + \mathring{a}$. Le cation M^+ se trouve soumis au champ créé par l'électron de valence situé à la distance $(1/K) + \mathring{a}$ de lui (*fig.* 1).

D'autre part, si l'électron de valence est supposé appartenir à l'atome A (*fig.* 1) pour former l'ion A^-, au point de vue électrique, la charge de l'ion A^- est à une distance $(1/K) + \mathring{a}$ de l'ion M^+.

L'ion A^- est donc soumis à une charge de signe opposé située à une

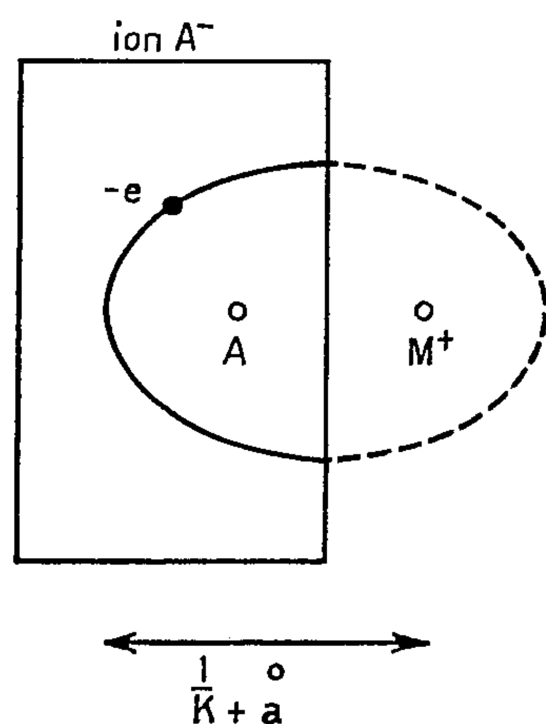


Fig. 1.

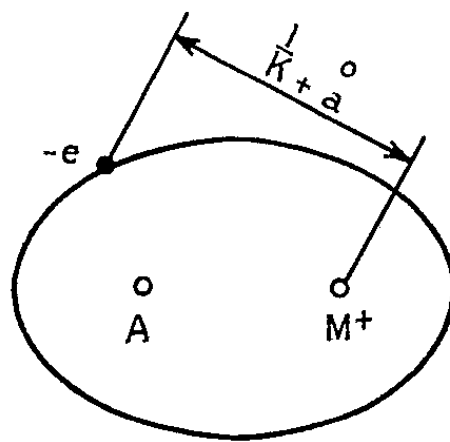


Fig. 2.

distance $(1/K) + \mathring{a}$ de lui.

Cette solution hypothétique de molécules dissociées n'est qu'une représentation moyenne dans le temps. En moyenne dans le temps tout se passe comme si l'électron de valence était situé à la distance $(1/K) + \mathring{a}$ de M^+ ou A. En moyenne dans le temps tout se passe comme si la distance moyenne entre les molécules dissociées était de

$$d = \frac{1}{\sqrt[3]{c}},$$

où c est le nombre de molécules de l'électrolyte dans l'unité de volume.

C'est toujours en moyenne dans le temps qu'une telle solution sera, pour le calcul, équivalente à la solution d'un électrolyte.

Conclusion. — Le système complexe formé par l'ensemble des ions d'une solution peut être remplacé par un système ne renfermant que des molécules dissociées et se comportant comme une solution idéale. Il est donc possible, avec le modèle proposé pour les molécules dissociées, d'étendre aux solutions d'électrolytes les lois des solutions idéales.

D'autre part, les deux systèmes sont bien équivalents puisque tout ion

faisant partie d'une molécule dissociée subit les mêmes effets électrostatiques que dans une solution réelle.

La seule hypothèse reste que tout se passe, en moyenne dans le temps, comme si l'électron de valence se déplaçait dans un milieu de constante diélectrique macroscopique D.

L'un des avantages du modèle proposé pour les molécules dissociées vient de l'identification de la charge fictive remplaçant l'atmosphère ionique dans la théorie de Debye et Hückel avec l'électron de valence d'une molécule dissociée. Cette charge a donc les propriétés d'un électron.

En utilisant ces propriétés il est possible d'étendre considérablement les calculs théoriques relatifs aux solutions d'électrolytes.

Remarque. — Il est facile de généraliser le modèle proposé au cas d'un électrolyte quelconque même partiellement dissocié. Il y aura alors autant d'électrons de valence que de valences rompues et il suffira de comprendre dans les molécules du solvant les molécules non dissociées de l'électrolyte en plus de celles du solvant proprement dit.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) F. Heitz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1339.

(2) H. Falkenhagen, *Électrolytes*, Félix Alcan, Paris, 1934.

(3) H. S. Harned et B. Owen, *Electrolytic Solutions*, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1950.

(4) R. W. Gurney, *Ionic processes in solution*, Mac Graw-Hill Publishing Co, London, 1953.

(5) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Électrolytes Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un borohydrure double de zinc et de potassium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Maurice Rault**, présentée par M. Paul Pascal.

Un borohydrure double de zinc et de potassium de formule $K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2$ est préparé par double décomposition dans l'éther. La thermolyse du produit, qui se décompose dès 35°, donne un dégagement d'hydrogène et laisse un dépôt de borohydrure de potassium, de boranes polymérisés et de zinc. Les réactions avec l'eau et l'oxygène ont été étudiées; elles sont fortement exothermiques.

Un mixte de borohydrure de potassium et d'une solution concentrée de chlorure de zinc dans l'éther rigoureusement anhydre correspondant à une molécule environ de borohydrure pour une de chlorure est soumis à 8 h d'agitation mécanique à 0°. L'insoluble est alors constitué d'un mélange de chlorures doubles de zinc et de potassium. Une étude radiocristallographique des équilibres liquide-solides $ZnCl_2$—KCl montre que le composé prédominant répond à la formule $2ZnCl_2$, 3KCl; il est accompagné de $ZnCl_2$, 2KCl.

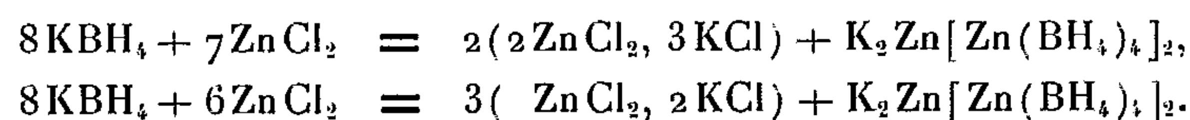
La solution est évaporée sous pression réduite avec formation de cristaux blancs, totalement exempts de chlorure.

L'analyse en est délicate : le produit qui s'avère extrêmement réactif vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique et de l'eau doit être manipulé avec précaution et son emploi limité à quelques centigrammes. L'hydrogène est déterminé par acidification et mesure du volume gazeux dégagé. Le zinc est dosé par précipitation de sulfure et oxydation iodométrique, le potassium par mesure spectrographique pour le doublet 7 699-7 665 Å, le bore est déterminé par une méthode identique à 5170 et 5 460 Å, raies auxquelles l'influence du potassium et du zinc est faible sans être négligeable, avec étalonnage à l'aide d'échantillons de teneur en zinc et en potassium correspondant aux nôtres. Des dosages de neutralisation vérifient les résultats obtenus.

Le produit répond à la formule $3Zn(BH_4)_2$, $2KBH_4$ ou $K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2$ qui respecte la coordinance 4 du zinc. Les compositions centésimales en B, H, K et Zn données par l'analyse, confrontées aux valeurs théoriques, sont en effet les suivantes :

	B.	H.	Zn.	K.
Exp. (%)	21,1	7,2	48,7	20,6
Théor. (%)	22,0	8,2	49,9	19,9

Les réactions de préparation s'écriront :



$$8KBH_4 + 7ZnCl_2 = 2(2ZnCl_2, 3KCl) + K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2,$$
$$8KBH_4 + 6ZnCl_2 = 3(ZnCl_2, 2KCl) + K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2.$$

Les spectres de Seemann-Bohlin obtenus en faisant varier les proportions initiales de borohydrure de potassium et de chlorure de zinc sont identiques, prouvant que le produit est bien un composé défini et non un mélange :

(Å)	5,74	4,26	3,82	3,40	2,85	2,56	2,28	2,21
	m	TF	TF	m	F	m	F	F

Nous avons vérifié que le spectre différait de celui du borohydrure simple $Zn(BH_4)_2$ préparé selon Wiberg (1) par double décomposition du borohydrure de lithium et du chlorure de zinc dans l'éther et évaporation de la solution obtenue.

Des mesures d'absorption infrarouge entre 1000 et 2 500 cm^{-1} donnent pour valeurs des fréquences de valence BH 2 223 (F), 2 293 (TF) et 2 392 (m) cm^{-1}. La fréquence de déformation du radical BH_4^- se place à 1120 cm^{-1} (F). Une comparaison avec les spectres de KBH_4 et de $LiBH_4$ montre que la structure tétaédrique de BH_4^- n'est pas altérée dans la nouvelle maille.

Le nouveau composé a été soumis à une étude thermogravimétrique-soit sous vide, soit en présence d'un gaz inerte. La décomposition ther, mique apparaît dès 35°. Elle est marquée par la réaction suivante :

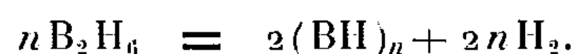


$$n\,K_2Zn[Zn(BH_4)_3]_2 = 2n\,KBH_4 + 3n\,Zn + 6(BH)_n + 9n\,H_2.$$

Le zinc et le borohydrure de potassium sont mis en évidence par leurs spectres X.

La réaction est de type autocatalytique; au cours des multiples essais effectués elle n'a jamais présenté de caractère explosif. Sous pression d'argon de 1 atm, le temps de demi-réaction est de 45 h à 105°, il n'est plus que de 5 mn à 145°.

La présence de très faibles traces de diborane jusqu'à 300° laisse supposer la formation primaire de B_2H_6 qui est aussitôt décomposé en hydrogène et en boranes polymérisés à longues chaînes (Stock et Mathing) (2) :



$$n\,B_2H_6 = 2(BH)_n + 2n\,H_2.$$

L'action de l'eau sur le borohydrure double est extrêmement violente Pour éviter que la chaleur dégagée n'entraîne la décomposition thermique ou l'oxydation à l'air, le produit doit être ajouté à l'eau par prises successives de l'ordre du milligramme sous atmosphère d'azote. L'insoluble est un mélange de borates basiques de zinc, dont les proportions dépendent de la quantité de borohydrure ajoutée. La solution contient la totalité du potassium ainsi que des ions hypoborate formés par hydrolyse, dont la nature est confirmée par de récentes mesures d'absorption infrarouge (Goubeau et Kallfass) (3) :



$$BH_4^- + H_2O = BH_3OH^- + H_2.$$

L'hypoborate s'oxyde lentement en borate avec dégagement d'hydrogène; par addition d'acide la réaction est instantanée :



$$BH_3OH^- + H^+ + 2H_2O = BO_3H_3 + 3H_2.$$

L'oxydation à l'air est extrêmement brutale, la chaleur de formation des oxydes obtenus à partir des éléments constitutifs, pris en leur état normal à 25°, est de l'ordre de 2 700 kcal.

L'action des oxydants est généralement très violente, une goutte d'eau ou le choc suffisent pour enflammer le mélange avec l'oxylithe. Un jet de chlore provoque l'inflammation du composé dès la température ordinaire alors que l'oxydation du borohydrure simple de potassium par le chlore exige une élévation de température. Les réactions avec les chlorates, l'eau oxygénée et l'acide nitrique sont brutales.

Le borohydrure double est soluble dans l'éther. L'addition à la solution de chlorure de lithium le détruit progressivement par précipitation de borohydrure de potassium.

Composé d'une relative stabilité thermique, le borohydrure double de zinc et de potassium semble pouvoir offrir un champ d'application intéressant soit comme « condensateur » d'hydrogène soit par la puissance de ses qualités réductrices.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) E. Wiberg et W. Henle, *Z. Naturforsch*, *7b*, 1952, p. 579.

(2) Stock et Mathing, *Ber.*, 69, 1936, p. 1469.

(3) Goubeau et Kallfass, *Z. anorg. allg. Chem.*, 299, 1959, p. 160.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermogravimétrique des séléniates simples et doubles de cuivre et de potassium, rubidium et de césium.* Note (*) de Mme **Colette Malard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours de leur décomposition thermique de 20 à 900°, les séléniates doubles de cuivre et de potassium, rubidium et de césium passent par plusieurs états intermédiaires pour arriver au mélange : séléniate alcalin, oxyde de cuivre. Le séléniate de cuivre à 5 mol d'eau donne, en dernier lieu, l'oxyde de cuivre CuO.

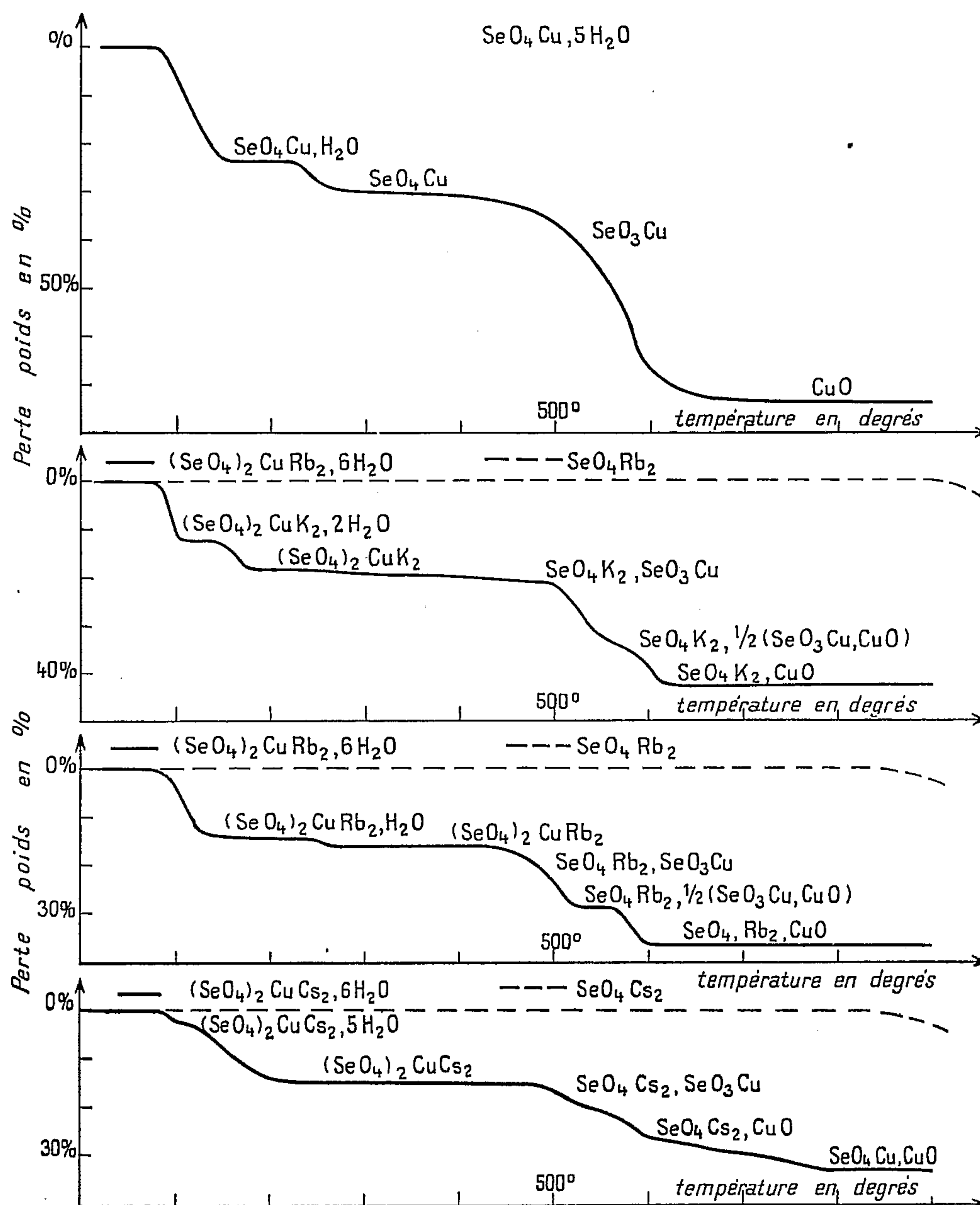


Fig. 1. — Perte de poids en pour-cent en fonction de la température en degrés.

Cette étude thermogravimétrique est analogue aux précédentes [1] : la température s'élève de 20 à 900° pour des prises d'essai d'environ 0,5 g, avec une vitesse de chauffe de 150°/h.

Les séléniates doubles de cuivre et de potassium, rubidium et de césium sont hexahydratés de la température ordinaire aux environs de 80°. Au cours de la décomposition thermique, les hydrates qui apparaissent sont différents suivant le sel considéré et ces séléniates doubles doivent être étudiés séparément jusqu'à l'obtention du sel anhydre (*fig.* 1). Le séléniate double de cuivre et de potassium donne le dihydrate entre 100-140°, et le sel anhydre vers 180°. Le séléniate double de cuivre et de rubidium donne le monohydrate entre 140-240° et le sel anhydre vers 260°. La courbe de déshydratation du séléniate double de cuivre et de césium présente un palier correspondant au pentahydrate entre 100 et 120°, pour arriver à celui du sel anhydre vers 200°. Une fois les sels anhydres obtenus le comportement de ces trois séléniates doubles de cuivre est analogue. Les sels doubles anhydres commencent à se décomposer vers 400°. On relève un coude correspondant à la composition séléniate alcalin, sélénite de cuivre : SeO_4M_2, SeO_3Cu, vers 500° pour le potassium M = K, 460° pour le rubidium M = Rb, 520° pour le césium M = Cs. Un deuxième coude apparaît pour un composé séléniate alcalin, sélénite de cuivre, oxyde de cuivre : SeO_4M_2, 1/2 (SeO_3Cu, CuO), vers 575° pour le potassium M = K, entre 525 et 560° pour le rubidium M = Rb, vers 600° pour le césium. On arrive au mélange séléniate alcalin, oxyde de cuivre : SeO_4M_2, CuO vers 620° pour le potassium M = K, 600° pour le rubidium M = Rb, et 800° pour le césium M = Cs.

Sur le graphique (*fig.* 1), nous avons reporté les enregistrements relatifs aux séléniates alcalins qui ont déjà été étudiés [1].

Le séléniate simple de cuivre pentahydraté commence à perdre de l'eau dès 80° pour donner le monohydrate entre 150 et 220°, le sel anhydre à partir de 265°, un coude correspondant au sélénite vers 480° et l'oxyde de cuivre CuO vers 700°. Ces résultats correspondent à ceux trouvés par Klein [2] et par Genois [3].

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) N. Demassieux et C. Malard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1429; 245, 1957, p. 1544; 248, 1959, p. 805.

(2) Klein, *Thèse, Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 263.

(3) Genois, *Thèse*, Montpellier, 1945, n° 299.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse d'acétals γ-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Marc-Henri Durand** et **Léon Piaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction de substitution entre un dérivé lithié acétylénique et un dérivé bromé, au sein de l'ammoniac liquide, est utilisée pour préparer, à partir du bromo-1 diéthoxy-3.3 propane trois acétals γ-acétyléniques, le diéthoxy-1.1 pentyne-4 $C_9H_{16}O_2$, le diéthoxy-1.1 octyne-4 $C_{12}H_{22}O_2$ et le diéthoxy-1.1 nonyne-1 $C_{13}H_{24}O_2$.

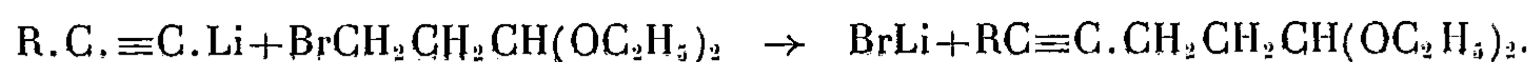
Les acétals β-acétyléniques $RC\equiv CCH_2CH(OC_2H_5)_2$ peuvent être préparés par réaction de substitution entre un dérivé lithié acétylénique $RC\equiv CLi$ et le bromacétal éthylique $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$ au sein du dioxanne bouillant ([1]). Cette réaction serait due à une relative solubilité du dérivé lithié dans le dioxanne ([2]), ([3]). Par contre, on échoue en l'essayant dans l'ammoniac anhydre, solvant habituel pour faire réagir un dérivé alcalin acétylénique sur un halogénure d'alcoyle de la forme XCH_2CH_2R.

On cherche à obtenir les acétals γ-acétyléniques à partir d'un acétylénique lithié réagissant sur l'halogéno-1 diéthoxy-3.3 propane $XCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$. Le chloro-1 diéthoxy-3.3 propane ([4]) ne réagit pas ni dans l'ammoniac liquide, ni dans le dioxanne bouillant. On retrouve 80 % du produit de départ et, en utilisant $HC\equiv CLi$, il n'y a pas trace de composé acétylénique vrai. La présence de quantité catalytique de cuivre ou de chlorure cuivreux n'a aucun effet.

Le bromo-1 diéthoxy-3.3 propane ([5]) donne d'assez bons résultats dans l'ammoniac liquide. Ceci est tout à fait en accord avec la mobilité de l'atome de brome plus grande que celle du chlore. Nous n'avons pu obtenir l'acétal acétylénique dans le dioxanne bouillant. On récupère un mélange d'acétal de l'acroléine et d'acétal bromé non attaqué.

L'acétal bromé est préparé en versant goutte à goutte l'acroléine fraîchement distillée dans une solution refroidie d'acide bromhydrique dans l'éthanol absolu. Il est difficile à conserver et même à obtenir pur, perdant assez facilement de l'acide bromhydrique. $É_{20}$ 70-73°; n_D^{22} 1,44; 2.4-D. N. P. H., F 138° avec décomposition.

L'acétal bromé est versé rapidement dans la suspension de dérivé lithié acétylénique dans l'ammoniac liquide, vigoureusement agitée. On hydrolyse au bout de quelques heures et après le traitement habituel, on distille soigneusement. On obtient un peu d'acétal de l'acroléine $CH_2=CH.CH(OC_2H_5)_2$ (Rdt 10 % environ calculé par rapport à la quantité d'acétal bromé), un peu d'acétal bromé de départ (10 à 15 %) et le produit de la réaction espérée, l'acétal γ-acétylénique (Rdt 25 à 35 %).



$$R.C.\equiv C.Li + BrCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow BrLi + RC\equiv C.CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Ces acétals donnent facilement les 2.4-D. N. P. H. correspondant aux aldéhydes, fondant nettement sans décomposition contrairement au cas des aldéhydes β-acétyléniques. Les essais ont été faits à partir de l'acétylène, du pentyne-1 et de l'hexyne-1.

1. A partir de l'acétylène, on obtient le diéthoxy-1.1 pentyne-4 $H.C{\equiv}C.CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$ qu'on sépare de l'acétal bromé par l'intermédiaire du dérivé cuivreux de la fonction acétylénique vraie, les températures d'ébullition des deux produits étant trop voisines pour permettre une séparation convenable par distillation. Les dérivés cuivreux et argentiques sont solubles dans l'alcool. $É_{15}$ 65-66°; n_D^{20} 1,422; d_4^{20} 0,886.

Réfraction moléculaire calculée 45,0; trouvée 44,9.

Analyse : $C_9H_{16}O_2$, C %, calculé, 69,19; trouvé, 69,21 ; H %, calculé, 10,32; trouvé, 10,23. 2.4-D. N. P. H., F 130°.

Le dosage de la fonction acétylénique vraie (6) montre une pureté de 99 %. L'hydrogénation totale peut se faire à la température ordinaire, à la pression atmosphérique, par le nickel de Raney. Cette opération qui constitue un dosage approximatif de la triple liaison (volume d'hydrogène fixé, 605 ml pour un volume calculé de 595 ml) permet d'obtenir l'acétal éthylique du *n*-pentanal (7).

2.4-D. N. P. H. de l'aldéhyde obtenu par hydrolyse, F 97° (pour 98) (8).

2. A partir du pentyne-1, on obtient le diéthoxy-1.1 octyne-4 $C_3H_7.C{\equiv}CCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$ qu'on sépare par distillation soignée des autres produits. $É_{15}$ 111-112°; n_D^{19} 1,436; d_4^{19} 0,877.

Réfraction moléculaire, calculée, 58,9; trouvée, 59,1.

Analyse : $C_{12}H_{22}O_2$, C %, calculé, 72,68; trouvé, 72,57; H %, calculé, 11,17; trouvé, 11,18. 2.4-D. N. P. H., F 126-127°.

L'hydrogénation totale, faite comme précédemment, permet de vérifier la formule proposée (volume d'hydrogène fixé, 240 ml pour 230 ml calculé). On obtient l'acétal du *n*-octanal. 2.4-D. N. P. H., F 106° (pour 106) (8).

3. A partir de l'hexyne-1, on a le diéthoxy-1.1 nonyne-4.

$C_4H_9.C{\equiv}C.CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,2}$ 82-83°; n_D^{19} 1,440; d_4^{19} 0,875.

Réfraction moléculaire, calculée, 63,6; trouvée, 63,9.

Analyse : $C_{13}H_{22}O_2$, C %, calculé, 73,53; trouvé, 73,66; H %, calculé, 11,39; trouvé, 11,21. 2.4-D. N. P. H., F 120°.

L'aldéhyde correspondant, le nonyne-4 al, a déjà été préparé par la méthode de Sommelet (9).

Nous devons les spectres infrarouges de ces produits à M. L. Henry. La vibration de valence C≡C est nettement visible à 2100 cm^{-1} dans le diéthoxypentyne, composé acétylénique vrai; elle est beaucoup moins forte vers 2 200 cm^{-1} dans les deux autres acétals par suite de la relative symétrie de la molécule. On observe une très faible bande d'absorption

à 1900 cm^{-1} et une bande forte et large dans la région 1050-1100 cm^{-1}, ces deux bandes se retrouvant dans les acétals saturés. Comme il est normal, les deux fonctions acétylénique et acétal sont à peu près indépendantes.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) M. H. Durand et L. Piaux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 560.

(2) R. A. Raphaël, *Acetylenic compounds in organic synthesis*, 1955, p. 6.

(3) H. Schlubach et K. Repenning, *Ann. Chim.*, 614, 1958, p. 37.

(4) *Organic Syntheses*, 2, p. 3.

(5) *Nef. Ann. Liebig*, 335, 1904, p. 263.

(6) I. Marszak et M. Koulkes, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 364.

(7) A. Kirrmann, *Ann. Chim.*, 11, 1929, p. 262.

(8) M. Pesez et R. Poirier, *Méthodes de l'analyse organique*, 2, p. 187.

(9) K. E. Schulte et M. Goes, *Archiv der Pharmazie*, 290, 1957, p. 157.

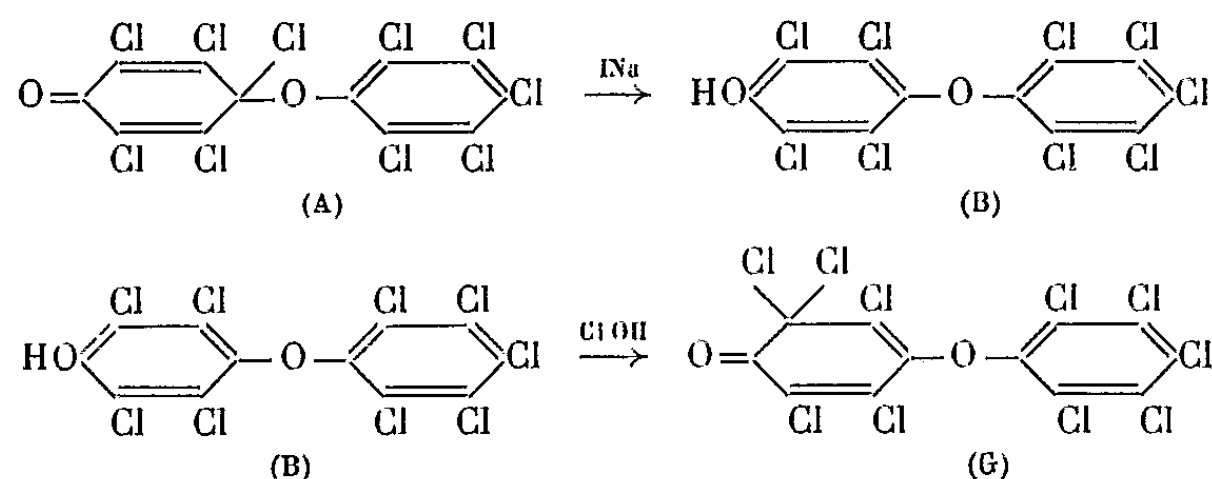
(*Laboratoire de Chimie III, P. C. B.*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude structurale de pentachloro-pentachlorophénoxy-cyclohexadiénones et des tétrachloro-pentachlorophénoxy-phénols qui en dérivent.* Note (*) de MM. **Léon Denivelle**, **Roland Fort** et **Pham-Van-Haï**, présentée par M. Marcel Delépine.

La polychlorocyclohexadiénone résultant de l'action du « *pseudohypochlorite* » (1) ou du « *pseudohypobromite* » (2) de pentachlorophényle sur les pentachlorophénates alcalins, et la diénone résultant de son isomérisation, ont été transformées en phénoxyphénols polychlorés. La détermination de la structure de ces phénols a permis de préciser celle des deux diénones isomères.

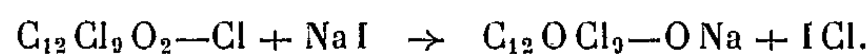
Lors d'études antérieures sur les halogéno-cyclohexadiénones [(1) à (4)], nous avons signalé la formation d'une pentachloro-pentachlorophénoxy-cyclohexadiénone, fondant à 177°, de formule globale $C_{12}O_2Cl_{10}$, par condensation, à chaud, de pentachlorophénates alcalins anhydres en suspension dans des solvants inertes avec, soit de l'hexachloro-1.2.4.4.5.6, cyclohexadiène-1.5 one-3 (9), soit de la pentachloro-1.2.4.5.6 bromo-6 cyclohexadiène-1.4 one-3 (9).

Cette diénone, qui résulte de l'accolement de deux restes C_6OCl_5—, semble avoir été obtenue par Gostev (5), (6), par arrachement de chlore à « *l'hexachlorophénol* »; Gostev lui attribue la formule peroxydique C_6Cl_5—O—O—Cl_5C_6. Elle a été isolée récemment par Reed (7), au cours d'essais en vue de préparer le nitrate de pentachlorophényle; cet auteur lui attribue la formule cyclohexadiénonique (A) en se basant sur des arguments discutables. Précédemment, nous avons écarté l'hypothèse d'une structure peroxydique (1), (2) du fait de la présence d'une bande cétonique dans l'infrarouge. La susceptibilité magnétique moléculaire (1) ayant confirmé la présence simultanée d'un cycle benzénique et d'un cycle hexadiénonique dans la molécule, il ne fait aucun doute qu'il s'agit là d'une pentachloro-pentachlorophénoxy-cyclohexadiénone; mais plusieurs structures isomères de ce type sont possibles (1), (7). Les arguments invoqués jusqu'ici ne permettant pas de choisir entre ces structures, nous avons repris l'étude du composé sur des bases nouvelles, et nous allons indiquer pourquoi il répond bien à la formule (A) :



Il possède, comme les cyclohexadiénones halogénées plus simples (4),

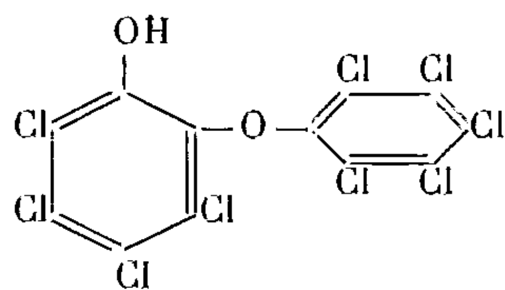
un atome de chlore « positif » [8]; toutefois, l'action des réducteurs usuels, en milieu acide (Na I,Zn, $SnCl_2$) conduit essentiellement au pentachlorophénol et non à un phénoxy-phénol chloré tel que (B). Pour atteindre ce phénol (B), nous avons eu recours à une réaction d'échange [8] entre les iodures alcalins et la diénone, en milieu de méthanol neutre :



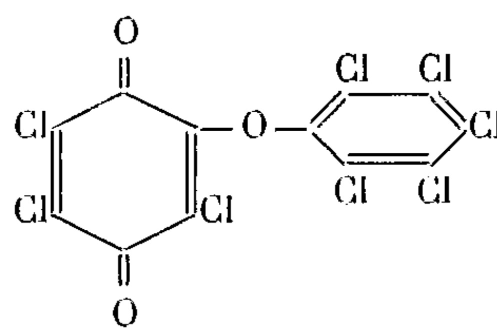
$$C_{12}Cl_9O_2—Cl + NaI \rightarrow C_{12}OCl_9—ONa + ICl.$$

Le phénol ainsi obtenu fond à 212° (benzoate F 187°, *p*-toluène sulfonate F 196°, benzène sulfonate F 227°).

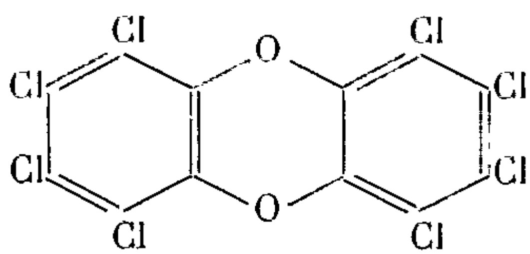
En soumettant la diénone (A) à l'action de la chaleur en présence de chlorure ferrique anhydre, nous la transformons en un isomère (F) fondant à 178°, dont le spectre infrarouge et les propriétés chimiques diffèrent de ceux du produit de départ, mais sont encore ceux d'une pentachloro-pentachlorophénoxy-cyclohexadiénone. Ce produit, plus stable que son isomère (A) donne, par action des réducteurs, un phénoxy-phénol chloré isomère de (B), fondant à 208° (benzoate F 174°, *p*-toluène sulfonate F 155°, benzène sulfonate F 171°). Comme ce phénol est oxydé par l'acide chromique en milieu acétique à 80° en une quinone (D), dont nous avons réalisé la synthèse par chauffage du pentachlorophénol avec un excès de chloranile vers 270°, sa structure ne peut être que (C). Ceci est confirmé par une réaction de cyclisation, réalisée en chauffant le phénol dans la quinoléine à 220°, et qui conduit au dérivé (E) de l'*o*-dioxydiphénylène (F 324°).



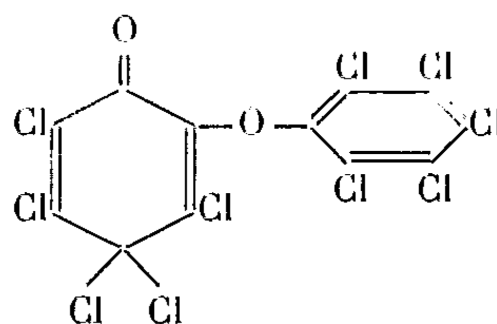
(C)



(D)



(E)



(F)

Le phénoxy-phénol (B) qui, dans les mêmes conditions, ne conduit à aucun produit défini, ne peut être que le dérivé nonachloré du para-phénoxyphénol; l'acide chromique à 80° l'oxyde quantitativement en chloranile.

Connaissant la structure de ces deux phénols, nous pouvons en déduire celle des diénones dont ils dérivent : les spectres infrarouges de ces diénones sont presque identiques entre 5 et 7 μ, région caractéristique du cycle hexadiénonique [C=O est à 5,92 μ pour (A) et 5,90 μ pour (F);

C=C hexadiénonique à 6,34 μ pour (A) et à 6,31 μ pour (F)] et semblables à celui de « *l'hexachlorophénol* » où C=O apparaît à 5,90 μ et C=C à 6,34 μ. Les deux diénones sont donc des dérivés de la cyclohexadiène-1.4 one-3 [9], pour lesquels il n'y a que les deux structures (A) et (F) possibles.

L'obtention récente d'un troisième isomère $C_{12}O_2Cl_{10}$ [10] fondant à 170°, dont la structure (G) de cyclohexadiène-1.5 one-3 ne fait aucun doute [10] confirme cette interprétation des spectres infrarouges. La vibration C=O est abaissée comme chez tous les isomères du type « *pseudohypochlorite d'aryle* » [4]; elle apparaît ici à 5,82 μ et la vibration C=C comporte deux bandes : 6,18 et 6,46 μ au lieu d'une.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 124.

(2) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2542.

(3) L. Denivelle et R. Fort, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 725.

(4) R. Fort, *Thèse de doctorat*, Paris, 1956; *Ann. de Chim.*, (13e série), 4, 1959, p. 218, 220 et 225.

(5) A. H. Shidlovskaya, M. I. Gostev et I. K. Syrkine, *Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S.*, 87, 1952, p. 101-103 et M. I. Gostev, *Thèse de Doctorat*, Moscou, 1951.

(6) P. P. Shorigin et M. I. Gostev, *Zh. Fiz. Khim. U.R.S.S.*, 28, 1954, p. 762-764.

(7) R. Reed Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 219.

(8) Truchet, *Ann. Chim.* (10e série), 15-16, 1931, p. 309; P. Fresenius, *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 470-477; T. Kikindai, *Ann. Chim.* (13e série), 1, 1956, p. 273-327.

(9) Pour la numérotation des cycles hexadiénoniques, consulter (3) et (4).

(10) Préparé à partir de (B) par les méthodes d'obtention des « *pseudohypochlorites* » (4).

(*Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'oxyde azotique sur l'hydroperoxyde de t-butyle.* Note (*) de M. **Jean Blum**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxyde azotique pur (exempt de peroxyde d'azote) réagit sur l'hydroperoxyde de *t*-butyle en solution dans le *n*-hexane suivant une réaction très régulière et parfaitement reproductible. Une mole d'hydroperoxyde absorbe environ 0,8 mole d'oxyde azotique et les produits principaux de la réaction sont le nitrate de *t*-butyle, l'alcool *t*-butylique et l'eau.

Un mélange constitué de 40 ml d'hyperoxyde de *t*-butyle à 75 % (0,3 mole) et 100 ml de *n*-hexane est refroidi à 0°. On purge l'air et l'on introduit l'oxyde azotique. On attend que le système se stabilise, ce qui demande 15 mn, car 150 ml de gaz sont absorbés lentement au début. On introduit alors un peu d'air (2 à 5 ml) et la réaction se déclenche assez violemment. On laisse monter la température à 15° (refroidir, couper l'arrivée du gaz si nécessaire). En 35 mn, 3,3 l d'oxyde azotique sont absorbés (0,15 mole), puis la vitesse d'absorption décroît tandis que le mélange jusqu'alors incolore prend une très légère teinte jaune. Lorsque le mélange a absorbé 5,6 l de gaz (0,25 mole) il prend en quelques secondes une couleur verte de plus en plus intense. On arrête l'expérience au moment du virage qui correspond à la disparition des dernières traces de peroxyde.

Les produits de la réaction se séparent en deux couches. La couche légère représente la plus grande partie du mélange et une distillation sous vide permet de séparer quelques gouttes d'un produit de tête bleu vert non identifié, une première fraction $\acute{E}_{108}$ 35° (environ 10 g) essentiellement constituée d'alcool *t*-butylique souillé de nitrite de *t*-butyle et une deuxième fraction $\acute{E}_{28}$ 34° (25 à 30 g) constituée de nitrate de *t*-butyle. La couche dense (6 ml) est essentiellement constituée d'eau, d'alcool *t*-butylique et d'un peu de nitrate de *t*-butyle. Si l'on arrête l'expérience avant le virage, on constate la présence d'un peu d'eau oxygénée.

En négligeant les produits secondaires, le bilan de la réaction est approximativement le suivant :



$$3(CH_3)_3COOH + 2NO \rightarrow (CH_3)_3COH + H_2O + 2(CH_3)_3ONO_2.$$

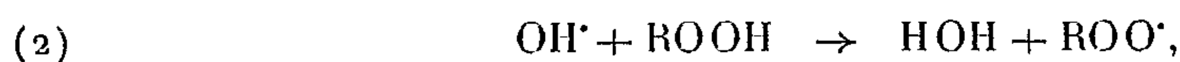
Pour expliquer la formation du nitrate de *t*-butyle, on pourrait penser qu'il se forme d'abord du nitrite $[(CH_3)_3CO^{\cdot} + NO \rightarrow (CH_3)_3CONO]$ qui s'oxyderait ensuite en nitrate. Mais une étude parallèle a montré que l'action de l'eau oxygénée ou de l'hydroperoxyde de *t*-butyle sur le nitrite de *t*-butyle ne conduisait pas au nitrate. Dans le cas de l'eau oxygénée, on obtient l'alcool *t*-butylique et de l'acide nitrique ainsi que des traces de pernitrite de *t*-butyle $(CH_3)_3$ COONO de couleur jaune caractéristique. Nous formulons donc l'hypothèse que le nitrate de *t*-butyle se forme directement à partir de l'hydroperoxyde et du peroxyde d'azote.

Ceci est confirmé par le fait que la réaction se déclenche quand on introduit un peu d'air dans le gaz; d'autre part, nous avons constaté que le peroxyde d'azote réagit très violemment sur l'hydroperoxyde de *t*-butyle. C'est donc au cours d'une première réaction que se forme la plus grande partie du nitrate de *t*-butyle ([1])



(1) $$ROOH + NO_2 \rightarrow (ROOH, NO_2) \rightarrow RONO_2 + OH^{\cdot},$$

puis viennent probablement les réactions suivantes qui expliquent la régénération du peroxyde d'azote



(2) $$OH^{\cdot} + ROOH \rightarrow HOH + ROO^{\cdot},$$



(3) $$2ROO^{\cdot} \rightarrow 2R^{\cdot} + O_2,$$



(4) $$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Enfin les réactions suivantes expliquent la formation des autres produits de la réaction :

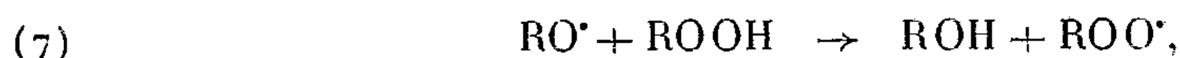
(5) $$RO^{\cdot} + NO_2 \rightarrow RONO_2,$$



(6) $$RO^{\cdot} + NO \rightarrow RONO,$$



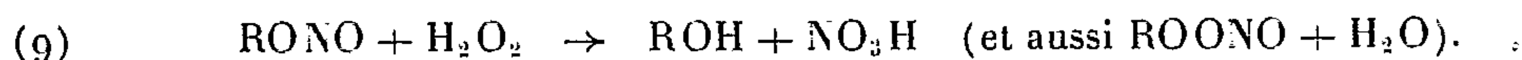
(7) $$RO^{\cdot} + ROOH \rightarrow ROH + ROO^{\cdot},$$



(8) $$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2,$$



(9) $$RONO + H_2O_2 \rightarrow ROH + NO_3H \quad \text{(et aussi } ROONO + H_2O).$$



Les essais ont été effectués dans un appareil semblable à celui qui a été décrit dans la Note précédente; les flacons laveurs ont été supprimés car il ne se dégageait aucun gaz. Tout l'appareil était monté sous une hotte et le ballon était entouré d'un grillage pour réduire les risques d'accident. Nous n'avons d'ailleurs eu aucun incident au cours de cette étude.

Le nitrate de *t*-butyle a été identifié par ses constantes physiques : $É_{26}$ 32,5°, F — 35 à — 36°; par spectrographie ultraviolette (maximum à 2 566 Å avec un ε de 19) et spectrographie infrarouge : bandes d'absorption à 1625 et 1295 cm^{-1} caractéristiques de ($O—NO_2$) à 1390, 1365 et 1245 cm^{-1} caractéristiques de [$(CH_3)_3C$)] et à 865 cm^{-1} caractéristiques de [$(CH_3)_3CO$].

Cependant, l'analyse élémentaire a donné des résultats légèrement aberrants, car le nitrate de *t*-butyle est très instable et se décompose un peu au cours de la distillation [$(CH_3)_3CONO_2$: théorie %, C 40,34; H 7,56; N 11,7; trouvé %, C 40,37; H 7,40; N 12,11].

Des essais sont en cours pour purifier ce composé par recristallisation dans l'éther de pétrole.

(*) Séance du 4 mai 1959.

([1]) Dans toute la suite R désigne le radical tertiobutyle, $(CH_3)_3C$.

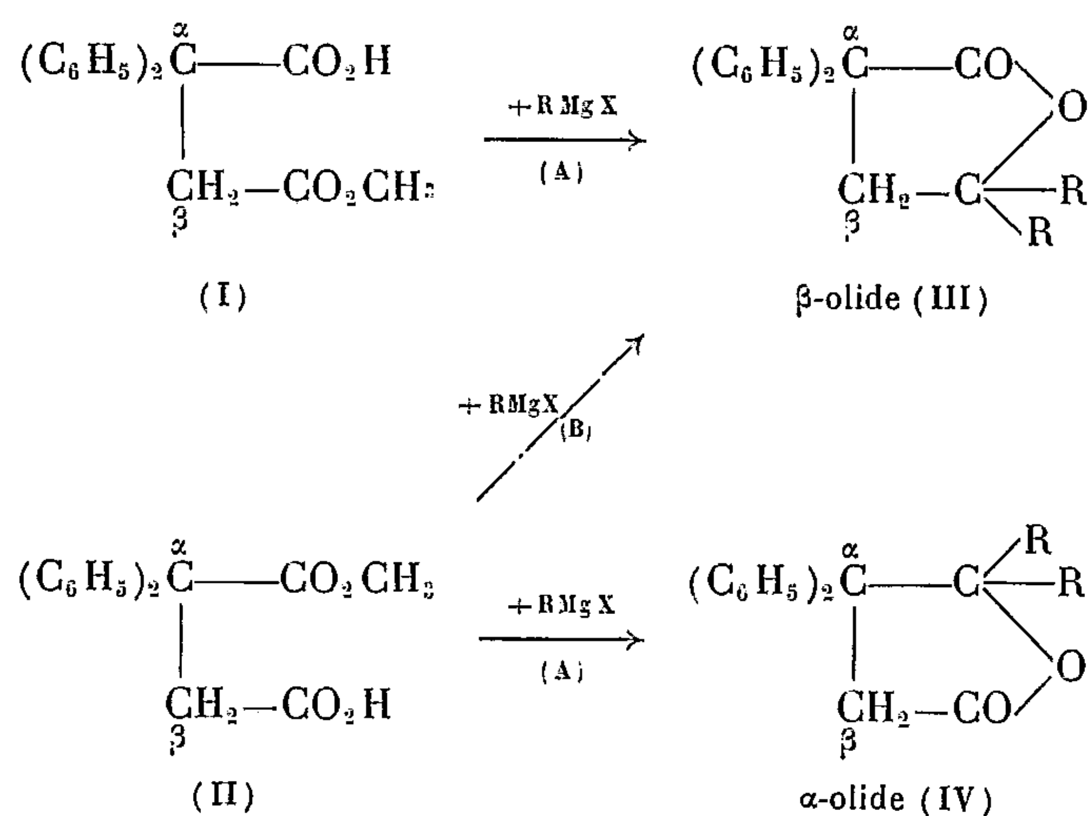
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Institut de Chimie, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des organomagnésiens avec les acides-esters α.α-diphénylsucciniques.* Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mlle **Francine Salmon-Legagneur**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des organomagnésiens sur les deux acides méthylesters α.α-diphénylsucciniques isomères conduit à un seul et même β-olide disubstitué, sauf dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium où l'on obtient les deux olides, α et β, isomères possibles.

Le but de ce travail était d'étudier l'action des dérivés organomagnésiens sur les deux types d'acides-esters méthyliques isomères de l'acide α.α-diphénylsuccinique [1] : l'α-acide β-méthylester, du type (I) et le β-acide α-méthylester du type (II).

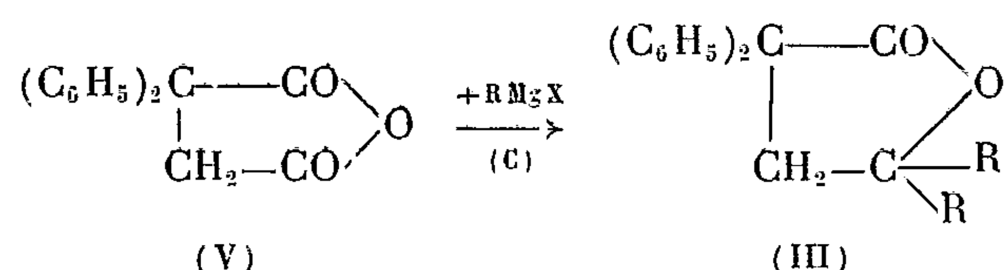
Comparativement à une étude de Houben et Hahn [2] ainsi qu'à des recherches similaires de l'un de nous [3] sur les campholides disubstitués, on pouvait penser que l'action des organomagnésiens permettrait d'isoler les deux olides isomères β (III) et α (IV) correspondant à chacun des deux acides-esters isomères :



Or, si l'action des organomagnésiens sur l'α-acide β-méthylester du type (I) conduit bien au β-olide attendu, quel que soit le dérivé organomagnésien employé, pour $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5 et $C_6H_5—CH_2$, cette même action sur le β-acide α-méthylester du type (II) ne conduit à l'α-olide que pour $R=CH_3$ (cas de l'iodure de méthylmagnésium), d'après les processus normaux (A). Par contre, pour $R = C_2H_5$, C_6H_5, $C_6H_5—CH_2$, l'action respective du bromure d'éthyl- et de phényl-magnésium et celle du chlorure de benzylmagnésium ne permet d'isoler que les β-olides du type (III) iden-

tiques à ceux obtenus à partir de l'α-acide β-méthylester [processus anormal (B)].

Nous avons essayé parallèlement l'action de ces mêmes dérivés organo-magnésiens sur l'anhydride α.α-diphénylsuccinique (V) et nous avons constaté qu'on obtient, dans tous les cas, uniquement le β-olide d'après le processus (C) :

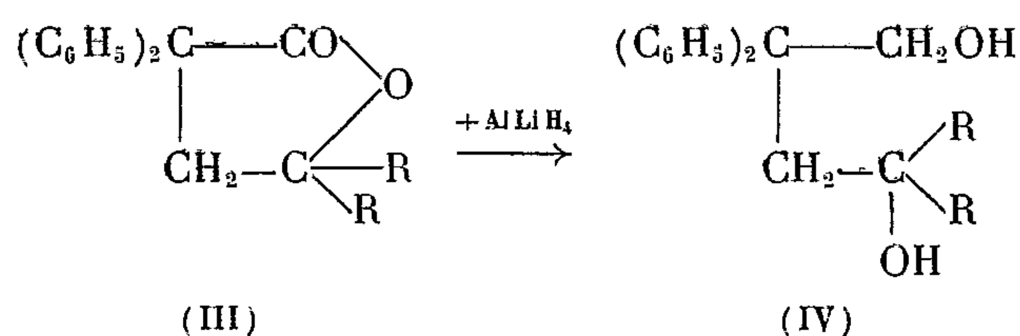


Il est donc probable que, dans la condensation avec les bromures d'éthyl- ou de phényl-magnésium ou avec le chlorure de benzylmagnésium, la première action du magnésien sur l'un ou l'autre type des acides-esters (I) ou (II) est d'abord de former l'anhydride et qu'ensuite celui-ci réagit sur deux nouvelles molécules de magnésien d'après le processus (C) pour donner le β-olide.

Par contre, dans le cas de la condensation avec l'iodure de méthyl-magnésium, l'anhydride ne se formerait pas dans la première phase de la réaction ou ne se formerait que beaucoup plus lentement, si bien que le processus normal (A) pourrait se réaliser et conduire à partir de chacun des deux types d'esters-acides aux β et α-olides normalement attendus.

Les β-olides sont très stables; ils résistent bien à l'hydrolyse alcaline et il ne nous a pas été possible d'isoler, jusqu'à présent, les acides-alcools correspondants.

Par contre, leur cycle lactonique s'ouvre facilement sous l'action réductrice de l'hydrure de lithium et d'aluminium $AlLiH_4$ et conduit aux glycols du type (VI).



Nous avons pu ainsi isoler les glycols correspondants pour $R=C_2H_5$, C_6H_5 et $C_6H_5—CH_2$.

L'α-olide diméthylé, le seul de ce type que nous ayons obtenu, est, lui, beaucoup moins stable. Sous l'action des alcalis il ne conduit cependant pas à l'acide-alcool attendu, mais se dégrade en acide β.β-diphényl-propionique : $(C_6H_5)_2CH—CH_2—CO_2H$, ce qui démontre indirectement sa constitution.

Nous donnons ci-dessous les points de fusion des composés nouveaux obtenus :

	F (°C).
Diphényl-2.2 diméthyl-4.4 butanolide-4.1 [(III) avec $R = CH_3$] ou $C_{18}H_{18}O_2$.....	105
Diphényl-3.3 diméthyl-4.4 butanolide-4.1 [(IV) » $R = CH_3$] ou $C_{18}H_{18}O_2$.....	123
Diphényl-2.2 diéthyl-4.4 butanolide-4.1 [(III) » $R = C_2H_5$] ou $C_{20}H_{22}O_2$.....	84
Diphényl-2.2 diphényl-4.4 butanolide-4.1 [(III) » $R = C_6H_5$] ou $C_{28}H_{22}O_2$.....	198
Diphényl-2.2 dibenzyl-4.4 butanolide-4.1 [(III) » $R = C_6H_5\text{-}CH_2$] ou $C_{30}H_{26}O_2$.	127-128
Diphényl-2.2 diéthyl-4.4 butanediol-1.4 [(VI) » $R = C_2H_5$] ou $C_{20}H_{26}O_2$....	99-100
Diphényl-2.2 diphényl-4.4 butanediol-1.4 [(VI) » $R = C_6H_5$], cristallise avec 1 mol de C_2H_5OH ou $C_{30}H_{32}O_3$..	88- 90
Diphényl-2.2 dibenzyl-4.4 butanediol-1.4 [(VI) avec $R = C_6H_5\text{-}CH_2$] ou $C_{30}H_{30}O_2$.	168

(1) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057, et *Bull. Soc. Chim.*, (6), 1952, p. 580.

(2) *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesells.*, 41, 1908, p. 1587.

(3) F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 1633.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences et de l'École Nationale Supérieure de Chimie, quai Dujardin, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation des chlorures d'acides δ-éthyléniques par le chlorure stannique.* Note de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les chlorures d'acides δ-éthyléniques traités par Cl_4Sn, conduisent à des dérivés cétoniques cycliques. La nature du cycle varie suivant les radicaux liés à la double liaison. Des mélanges rendent souvent difficiles la séparation et la caractérisation des dérivés cycliques obtenus.

La réaction d'addition d'un chlorure d'acide sur une liaison éthylénique, connue sous le nom de réaction de Krapiwin-Darzens, a été longuement étudiée par J. Colonge et K. Mostafavi ([1]). Pour ces auteurs, le meilleur catalyseur d'addition est le chlorure stannique.

Nous avons appliqué cette technique à la cyclisation de chlorures d'acides δ-éthyléniques, possédant dans la même chaîne une double liaison et une fonction chlorure d'acide. Ceci nous a amené à préparer ces dérivés par action de $SOCl_2$ sur les acides δ-éthyléniques déjà décrits ([2]). Le rendement de la réaction est de 80 %.

Chlorure d'hexène-5 oyle (C_6H_9OCl) : $É_{13}$ 43-44°; d_4^{16} 1,014; n_D^{16} 1,4459 (paratoluidine F 58°).

Chlorure de trans-heptène-5 oyle ($C_7H_{11}OCl$) : $É_{13}$ 63-64°; d_4^{14} 0,999; n_D^{14} 1,4530.

Chlorure de trans-octène-5 oyle ($C_8H_{13}OCl$) : $É_{17}$ 82-83°; d_4^{15} 0,978; n_D^{15} 1,4540.

Les constantes trouvées sont en bon accord avec celles données par Harper et Crombie ([3]) et par Ansell et Brown ([4]), qui ont effectué la cyclisation de chlorures d'acides éthyléniques en présence de Cl_3Al.

La méthode que nous avons employée est la suivante : On met dans CS_2 (250 ml) le chlorure d'acide (M/10), puis on fait tomber goutte à goutte et en agitant, environ 5 g de chlorure stannique jusqu'à cessation d'élévation de température. Après une demi-heure de chauffage à ébullition du CS_2, on refroidit et l'on ajoute un peu de diméthylaniline (M/5). On chauffe à reflux pendant 1 h, filtre sur laine de verre et épuise à l'éther. Les couches éthérées sont séchées sur SO_4Na_2 et distillées. Les cyclénones se forment avec un rendement de 60 %. Leur constitution est différente suivant le chlorure d'acide utilisé.

Cyclisation du chlorure d'hexène-5 oyle. — La double liaison terminale provoque des polymérisations en présence du chlorure stannique. Cependant, nous avons pu obtenir un peu de *cyclohexène-2 one-1* C_6H_8O, $É_{15}$ 65°, d_4^{20} 0,984, n_D^{20} 1,4779, identifiée par la semicarbazone F 162° et la dinitro-2.4 phénylhydrazone F 165°. L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney donne la *cyclohexanone* dont les constantes sont en excellent accord avec la littérature.

Cyclisation du chlorure d'heptène-5 oyle. — On isole principalement la *méthyl-2 cyclohexène-2 one-1* $C_7H_{10}O$ [5], $É_7$ 57-58°, d_4^{14} 0,981, n_D^{14} 1,4898; C %, calculé 76,36; trouvé 75,65; H %, calculé 9,09; trouvé 9,45. *Semicarbazone* $C_8H_{13}N_3O$, F 209°, N %, calculé 25,10; trouvé 24,91. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{13}H_{14}N_4O_4$, F 208°, N %, calculé 19,31; trouvé 19,25.

La réduction catalytique sur nickel Raney conduit à la *méthyl-2 cyclohexanone* $C_7H_{12}O$, $É_{762}$ 164°,5, d_4^{16} 0,926, n_D^{16} 1,4478. *Semicarbazone* F 197° [litt. [3] 197°]. *Dinitrophénylhydrazone*, F 137° [litt. [3] 135-137°].

Cyclisation du chlorure d'octène-5 oyle. — La réaction est plus complexe. Le produit principal obtenu est la *propylidène-2 cyclopentanone* $C_8H_{12}O$. $É_{15}$ 84-86°, d_4^{20} 0,952, n_D^{20} 1,4839. *Semicarbazone* $C_9H_{15}N_3O$, F 228°, [litt. [6] 224°], N %, calculé 23,20; trouvé 23,25. *Dinitrophénylhydrazone* $C_{14}H_{16}N_4O_4$, F 219°, N %, calculé 18,42; trouvé 18,50.

On a isolé aussi un peu d'*isopropylidène-2 cyclopentanone* [7] produite par isomérisation de la chaîne avec Cl_4Sn, et identifiée seulement par sa *semicarbazone* F 217° et sa *dinitrophénylhydrazone* F 203°. Enfin, quelques traces d'*éthyl-2 cyclohexène-2 one-1* ont été révélées par la semicarbazone F 176°.

L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney conduit à la *propyl-2 cyclopentanone* $C_8H_{14}O$, $É_{16}$ 74-76°, d_4^{17} 0,926, n_D^{17} 1,4590, dont la *semicarbazone* $C_9H_{17}N_3O$ fond à 202° [litt. [4] 207°], N %, calculé 22,95; trouvé 23,35, et la *dinitrophénylhydrazone* $C_{14}H_{18}N_4O_4$ fond à 158° [litt. [4] 155°], N %, calculé 18,30; trouvé 18,12.

Il est difficile de séparer la propyl-2 cyclopentanone de l'isopropyl-2 cyclopentanone, car les semicarbazones et dinitrophénylhydrazones ont les mêmes points de fusion.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 375.
(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1016.
(3) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 869.
(4) *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2955.
(5) WARNHOFF et JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 494.
(6) VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, p. 754.
(7) WALLACH, *Ann.*, 394, 1912, p. 362.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Estimation quantitative de la kaolinite dans les minéraux argileux.* Note (*) de MM. **Charles Legrand** et **Jean Nicolas**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les différences de répartitions granulométriques et de désordres cristallins n'autorisent pas une estimation suffisamment précise mais les résultats sont en relation avec la génétique des matériaux kaoliniques.

Les données fournies par l'analyse chimique conduisent, dans le cas des minéraux argileux, à la détermination quantitative des phases en présence, à la condition de s'appuyer sur des hypothèses parfois difficiles à vérifier. Le caractère cristallin de ces phases permet de recourir à la diffraction des rayons X. Le cas du quartz ayant été résolu de façon satisfaisante ([1]), nous nous sommes proposés d'examiner dans quelle mesure celui de la kaolinite pouvait être traité en s'appuyant également sur la diffraction des rayons X. Ce problème est beaucoup plus complexe que celui du quartz; les difficultés à surmonter relèvent de plusieurs phénomènes :

a. l'absorption différentielle; *b.* les orientations préférentielles; *c.* la taille des cristallites et leurs imperfections cristallines.

a. Pour les minéraux argileux composés presque en totalité d'éléments légers, l'absorption différentielle ne joue, en général, qu'un faible rôle ([2]); quand l'analyse qualitative révèle des phases comportant des éléments plus lourds, on doit tenir compte du rapport des coefficients d'absorption massiques μ_1 et μ_s relatifs au constituant à doser et à l'ensemble de l'échantillon. Nous avons déjà proposé une méthode simple pour évaluer ce rapport ([1]).

b. Les phénomènes d'orientation sélective perturbent fortement la mesure des intensités; la réflexion (001) est très sensible aux effets de compression qui résultent du tassement de la substance dans les cupules adaptées à la méthode d'examen par réflexion au goniomètre. Des essais de désorientation par mélange à des substances amorphes, comme la poudre de verre, se sont révélés inefficaces; en outre, des dilutions trop fortes diminuent beaucoup les intensités. Il a donc semblé préférable de s'adresser à des préparations orientées par simple compression dans des conditions aussi reproductibles que possible; l'intensité de la raie (001) croît à peu près linéairement avec la masse spécifique apparente de l'échantillon; une première technique consiste donc à utiliser des compressions approximativement constantes; des essais statistiques portant, pour chaque type de kaolin, sur 20 cupules ont montré que les écarts moyens dépassaient rarement 5 %.

D'autre part, toutes les réflexions ne sont pas affectées de la même façon par la compression de l'échantillon; l'étude systématique de cette

dépendance montre que l'intensité de certaines raies demeure presque invariable malgré d'importantes différences de compression; ces raies correspondent à des superpositions de réflexions diversement affectées par la compression; on a sélectionné parmi ces raies, celles qui ne présentent pas de recouvrement avec celles du quartz, des micas, des feldspaths et autres constituants éventuels des argiles. En particulier, pour la distance réticulaire $d = 1{,}616$ Å, on enregistre simultanément les réflexions $(24\bar{2})$, (310), $(1\bar{5}1)$, (133) et $(2\bar{4}\bar{2})$ dont l'intensité résultante est à peu près indépendante de la masse spécifique apparente de l'échantillon : ainsi pour des compressions variant de 1 à 3, on n'observe qu'une variation d'intensité de 3 %. Cependant, cette raie est relativement faible et pour les faibles teneurs en kaolin ou si les raies sont très élargies (fire-

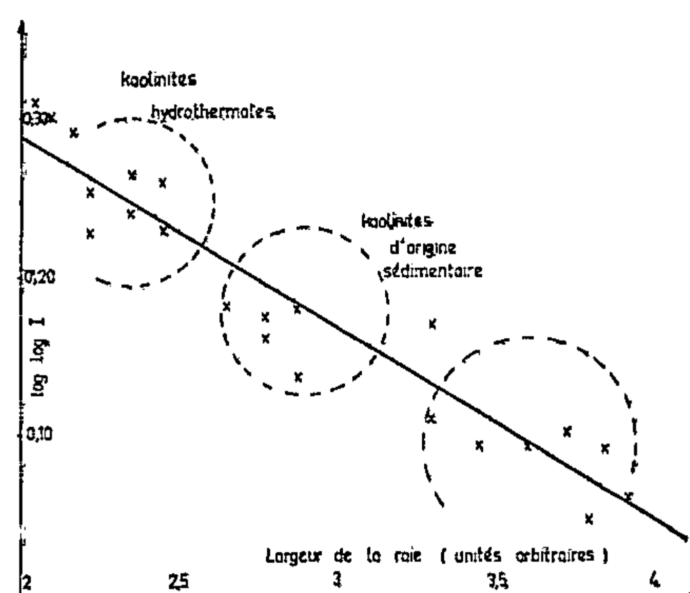


Fig. 1.

clays) la mesure de son intensité devient imprécise. Nous utilisons cette raie seulement dans le cas de kaolins bien cristallisés; dans les autres cas, nous opérons avec la raie (001) en acceptant une erreur probable de ± 5 %.

c. Expérimentalement, l'examen d'un grand nombre de kaolins (une trentaine), très différents par leur origine, montre des élargissements de raies très variables qui proviennent à la fois des différences de granulométrie des échantillons et des imperfections cristallines; l'angle de diffraction faible ($\theta = 6^\circ 9'$) auquel la raie (001) est enregistrée permet déjà à des particules de 0,1 μ d'exercer une influence sur la largeur de la raie; les deux effets semblent difficiles à discerner par la seule étude aux rayons X. Nous avons examiné la variation de l'intensité de la raie (001) mesurée par sa hauteur H en fonction de la demi-largeur de raie mesurée par le rapport S/H. Dix enregistrements étaient effectués par échantillon. La répartition des points obtenus s'accorde au mieux avec une représentation linéaire en portant $\log \log \mathcal{I}$ en fonction de S/H, mais la figure montre toutefois des écarts parfois considérables. Si cette représentation linéaire reste une approximation grossière, on peut noter qu'on trouve des points tout le long de la droite : il n'y a pas de différence nette entre un groupe de kaolins bien cristallisés et les « fireclays » comme le suppose

Griffin [3] dans son Mémoire consacré au même problème; le critère de largeur des raies ne suffit pas à classer un kaolin; il faudrait être renseigné sur la répartition de la taille des cristallites pour attribuer à l'échantillon un coefficient caractéristique du degré d'ordre cristallin.

Si ce résultat ne semble pas encourageant, il faut pourtant noter que la répartition des points expérimentaux le long de la droite paraît correspondre à des caractéristiques génétiques; les points se répartissent en trois groupes : le premier correspondant aux plus fortes valeurs de $\mathcal{J}$ sont relatifs à des kaolins qui résultent d'altérations d'origine profonde engendrées par action hydrothermale [4] (kaolins extraits des principaux gîtes français). Les deux autres groupes de points concernent des argiles kaoliniques d'origine secondaire qui résultent, soit d'un remaniement d'éléments préexistants suivi de transport et de sédimentation, soit de néoformation. Parmi ces deux groupes d'argiles allochtones, celui qui correspond aux plus faibles intensités comporte des argiles provenant du bassin de Provins et quelques argiles allemandes (Westerwald) de mode de formation voisin; le troisième groupe, intermédiaire, représente des argiles du bassin des Charentes et des argiles de types « Flint » et « Ball-clay ». Si l'utilisation de la droite expérimentale ne permet actuellement le dosage de la phase kaolinique qu'avec des marges d'erreurs importantes (atteignant 25 %), on remarque qu'elle révèle une répartition des matériaux kaoliniques qui dépend de certaines conditions génétiques.

Les travaux ultérieurs permettront de vérifier s'il est possible de parvenir au dosage en tenant compte à la fois des conditions génétiques et de la répartition granulométrique.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) C. Legrand et J. Nicolas, *Bull. Soc. franç. Cér.*, n° 38, 1958, p. 30.

(2) L. Alexander et H. P. Klug, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 886.

(3) O. G. Griffin, *Safety in Mines*, Res. Rep. 101, 1954.

(4) J. Nicolas, *Thèse Sciences*, 1956, et supplément au *Bull. Soc. franç. Cér.*, n° 35, janvier-mars 1957.

(Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. et Société française de Céramique.)

GÉOLOGIE. — *Existence d'un Flysch marno-gréseux du Tithonique-Néocomien au Nord de Gibraltar (Espagne méridionale).* Note de MM. **Jean Didon** et **Michel Durand Delga**, présentée par M. Paul Fallot.

La zone subbétique, allongée entre Alicante et Cadix, comporte un Jurassique principalement calcaire qui s'achève par un Tithonique généralement constitué de calcaires à grain fin, souvent noduleux, blancs ou roses (« faciès andalou » de W. Kilian). Le Néocomien, qui lui fait suite en continuité, est formé (P. Fallot, 1943) de marno-calcaires et marnes claires, parfois avec Ammonites pyriteuses. Dans l'édifice bétique (*s. s.*) plus méridional, l'unité de Malaga est la seule à posséder du Jurassique et du Crétacé, principalement à sa marge externe (« zone pénibétique ») : ces assises ne diffèrent des niveaux contemporains du Subbétique que par leur épaisseur souvent réduite et par le caractère plus calcareux du Néocomien.

Nos recherches ont porté sur la région d'Algésiras, objet d'une thèse en cours (J. D.). Entre Gaucin et Estepona, on voit le Paléozoïque de l'unité de Malaga s'enfoncer vers l'Ouest sous les puissantes séries marno-schisto-gréseuses du « Flysch gaditan », qui s'étalent jusqu'à l'Atlantique. Quelques massifs calcaires à faciès pénibétique percent cette couverture : le Jurassique s'y termine par des calcaires noduleux, qui ont fourni [1], dans la Sierra de los Canutos (Manilva), une faune à *Berriasella callisto*, du Tithonique supérieur. Au Malm font suite des marno-calcaires néocomiens en minces lits : datés par des *Lamellaptychus* (*L.* gr. *mortilleti*) à 2 km au Sud-Ouest d'Algésiras (Rio Picaro), on les retrouve dans le bombement de Torre de la Sal et dans des copeaux de charriage près d'Estepona (calcaires à Radiolaires, *Tintinnopsella* et *Calpionella*).

Le Flysch qui environne ces affleurements mésozoïques était, jusqu'à maintenant, considéré comme transgressif, qu'il soit exclusivement nummulitique comme le voulaient J. Gavala [2] et M. Blumenthal [1], ou qu'il comporte, en outre, du Sénonien comme le pensait A. Robaux [3]. En fait, nos recherches montrent que, sous le terme de « Flysch gaditan », ont été abusivement groupés plusieurs ensembles stratigraphiques, comportant des termes allant du Tithonique à l'Oligocène terminal, répartis en plusieurs nappes de glissement, actuellement superposées ou juxtaposées.

Les unités les plus élevées, qui sont en même temps les plus internes, s'appuient sur la carapace rigide de la nappe de Malaga. Elles s'étalent dans le Rincón de Estepona, où nous les avons étudiées en détail avec le concours de M. Y. Peyre. L'une d'elles est formée par une série marno-gréseuse, qui comporte des niveaux datés du Tithonique et du Néocomien : elle constitue l'objet de cette Note.

1. *Affleurements.* — Un petit élément de cette unité est situé à l'Est et au Nord-Est du bombement pénibétique de Torre de la Sal : la route

Algésiras-Malaga le recoupe à 300 m au Sud-Sud-Est de la cote 73 (Camarote). Nous en avons observé de grands affleurements plus à l'Est, de part et d'autre du chemin Casares-Estepona (entre la Loma de Corominas et l'Arroyo Monterroso), ainsi qu'au sommet des mamelons séparant l'Arroyo de la Jordana de l'Arroyo Vaquero. A l'Ouest de Manilva, un Flysch analogue a été repéré sur la rive orientale du Guadiaro. Divers indices laissent supposer que cette formation se retrouve au Sud-Est de la Sierra Almenara et au Sud-Est de la Sierra del Arco, c'est-à-dire au Nord de Gibraltar.

2. *Faciès et microfaciès.* — Cette formation comporte d'épaisses alternances de grès et de marnes. Les grès, toujours très fins, généralement tendres, verdâtres à la cassure, jaunâtres par altération, sont chargés de minuscules micas détritiques. Les marnes, très argileuses, de teinte gris blanchâtre, admettent fréquemment des plaquettes microbréchiques à *Aptychus*, de très minces lits de calcaire argileux à grain fin et de calcaire oolithique. Ces derniers montrent, dans un ciment de calcite cristalline, des oolithes éparses, des pseudoolithes sans structure passant à des gravelles et englobant des microorganismes pélagiques dont il sera question plus loin, des microgalets de phtanites à Radiolaires, de calcaire graveleux et de calcaire cristallin. Dans le ciment de ces calcaires oolithiques, on rencontre souvent des fragments d'*Aptychus* et de Crinoïdes, plus rarement des Foraminifères (*Robulus*, *Trocholina*, divers Arénacés dont Textularidés), quelques Ostracodes, etc.

3. *Age et faunes.* — Ces formations marno-gréseuses, d'épaisseur mal précisable (quelques centaines de mètres ?) appartiennent en partie au Tithonique. Ainsi, au Sud du Camarote, des microbrèches ont fourni des *Aptychus* (*Punctaptychus* ?) cf. *cinctus* Trauth, espèce rare du Tithonique. En lame mince, les gravelles de ces microbrèches et des calcaires oolithiques associés englobent d'abondantes Calpionelles (*Calp. alpina*, *C. elliptica*, *C. massutiniana*, *Stenosemellopsis hispanica*), de fréquents Radiolaires *Sphæroidea*, des *Globochæte alpina*, quelques Fibrosphères (*Stomiosphæra minutissima*) et des sections de petits Crinoïdes *Saccocomidæ*. Cette association date le Tithonique, bien que la présence de quelques *Tintinnopsella* (*T. carpathica*, *T. longa*) indique l'extrême sommet de cet étage. La présence, au voisinage, de calcaires à innombrables « filaments » (*Palæothrix* de Ferasin) confirme cependant qu'on se trouve bien encore dans le Jurassique.

Toutefois, ce Flysch appartient essentiellement au Crétacé inférieur. Nous avons récolté, en de nombreux gisements, des plaquettes à *Lamellaptychus* néocomiens : *L. angulocostatus* forme-type, *L. subdidayi*, *L. mortilleti*, etc. En outre, les marnes de ce complexe ont livré près de la cote 80, à l'Est-Sud-Est du Cortijo Beneficiado, un rostre de *Duvalia lata*, Bélemnite essentiellement berriasienne. Quant aux calcaires oolithiques, passant à des microconglomérats, inclus dans ces formations, leurs gravelles renferment parfois, à côté des *Calpionella* déjà connues au Tithonique, des *Tintin-*

nopsella et *Calpionellopsis* : cette association caractérise le Berriasien. Des horizons de calcaire à grain fin, intercalés dans cette série, montrent d'innombrables *Sphæroidea* et des *Nannoconus* (*N.* gr. *steinmanni*), organismes qui débutent au Néocomien.

Il est possible que des niveaux plus élevés du Crétacé existent sous le même faciès marno-gréseux, mais jusqu'à présent nous n'avons pu en faire la preuve.

Conclusions. — Ainsi, dans le Sud-Ouest des cordillères bétiques, le domaine pénibétique à Tithonique et Crétacé inférieur calcaires, est surmonté par un complexe charrié, comportant un Flysch marno-gréseux tithonique et néocomien. Ce dernier, aberrant pour l'Espagne, présente beaucoup d'analogies avec le Flysch schisto-gréseux, toutefois moins riche en marnes, qui a été reconnu au pourtour de l'arc rifain ([4]), ([5]) et au voisinage des massifs primaires kabyles d'Algérie ([6]). Ces formations à faciès flysch entrent généralement dans la constitution de nappes de charriage, poussées vers le Sud en Algérie, vers le Sud-Ouest dans le Rif, vers l'Ouest en Espagne méridionale. Les faits jusqu'à présent rassemblés permettent de suggérer que le sillon dans lequel ces Flyschs se sédimentaient, était situé dans la zone actuellement masquée par la Méditerranée.

La remarquable unité paléogéographique et structurale de ces domaines bético-kabylo-rifains (le « bourrelet liminaire africain » de M. P. Fallot) se trouve ainsi, une fois de plus, démontrée.

([1]) M. Blumenthal, *Assoc. Et. Médit. occid.*, Barcelone, 4, 1933, p. 1-8 et 9-44.

([2]) J. Gavala y Laborde, *Mapa geológico de la provincia de Cadiz*, 1924.

([3]) A. Robaux, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 955.

([4]) M. Blumenthal, M. Durand Delga et P. Fallot, *Notes Serv. géol. Maroc*, 16, 1958, p. 35-58.

([5]) M. Durand Delga et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2364.

([6]) M. Durand Delga et A. Lambert, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 200.

HYDROLOGIE. — *Gisements d'eau fossile dans la croûte terrestre.* Note (*) de M. **Nicolas Oulianoff**, présentée par M. Paul Fallot.

L'auteur examine le problème de la conservation, dans la croûte terrestre, des « eaux fossiles ». Le résultat d'une expérience de laboratoire suggère l'idée que la vibration perpétuelle de la croûte terrestre favorise considérablement la formation des poches d'« eau fossile ».

J'ai décrit précédemment ([1]), ([2]) le comportement, sous l'action de vibrations, de mélanges de sable à grains de diverses grosseurs et d'argile. Ce dernier composant n'était utilisé qu'en faible proportion dans les *mélanges* examinés. Il m'apparut intéressant de changer les conditions d'expériences, et de placer en lits alternants les sables de diverses grosseurs et l'argile. Voici une expérience-type de cette catégorie.

Un récipient cylindrique a été chargé de quatre couches de sable, de même épaisseur, les diamètres de grains étant 4, 1,2, 4 et, de nouveau, 1,2 mm, en comptant cette succession de bas en haut. Tout ce complexe (haut de 9,5 cm) fut totalement imbibé d'eau, en prenant toutefois la précaution de ne pas faire apparaître de lame d'eau libre à son sommet. Il fut recouvert d'une mince couche (1-2 mm) de bentonite, puis par un nouveau complexe, identique au premier par l'épaisseur et la composition, humecté à fond, et recouvert en outre par une dizaine de centimètres d'eau libre. J'ai employé la bentonite parce qu'elle assurait, dans les limites réduites de l'expérience, la meilleure garantie d'étanchéité. Tout cet ensemble a été soumis, pendant 10 mn, à une vibration (essentiellement transversale). Les effets de cette vibration ont été les suivants :

1° *le complexe supérieur* s'est tassé jusqu'à 8,3 cm, en perdant par conséquent 12 mm de sa hauteur, avec nette tendance au déplacement vers le haut des grains du sable le plus grossier (4 mm) par rapport aux lits du sable le plus fin (1,2 mm);

2° *le complexe inférieur* a également subi un tassement, mais dans une proportion plus faible. Sa hauteur initiale de 9,5 cm a été réduite à 9 cm, le reclassement des lits de sable se manifestant ici comme dans le complexe supérieur;

3° une nouvelle zone est apparue dans l'ensemble, notamment une couche de 3-4 mm d'eau libre située *sous* la pellicule de bentonite.

C'est justement cette eau-là qui doit attirer notre attention en ce moment : l'eau accumulée sous la protection de la mince couche imperméable.

En transposant cette expérience dans les conditions de la nature on évoquera, d'une part, diverses espèces d'argiles, susceptibles, à un degré variable, d'assurer l'imperméabilité; d'autre part, la vibration qui agite

perpétuellement toute la croûte terrestre, les fonds océaniques y compris ([4]).

L'expérience décrite plus haut suggère alors certaines hypothèses susceptibles, à mon avis, d'intéresser les hydrogéologues. Pour en parler, je me réfère à la terminologie suivante : le terme « eaux fossiles » est pris ici dans son sens strict, il s'agit des eaux qui ont été incluses dans les futures roches lors de la précipitation ou du dépôt du matériel initial de ces roches. Je ne crois pas désirable d'étendre ce terme, comme le fait M. Schœller ([8]), à certaines eaux météoriques infiltrées dans la croûte terrestre. Il est préférable de se servir du terme « eaux fossiles » uniquement dans le sens que O. E. Meinzer ([3]) donne à l'expression « connate water » (ou : eau née avec la roche). L'idée de concevoir un groupe spécial d'eaux fossiles n'est pas neuve, car le mécanisme de la sédimentation attire depuis longtemps l'attention des géologues. Mais la question essentielle est celle de la longévité de ces « connate waters ». On constate que les sédiments frais contiennent un grand, voire même un très grand pourcentage d'eau par unité de volume. On admet également que la transformation des sédiments en roches sédimentaires doit passer par une étape de tassement (compaction des auteurs anglais), pendant laquelle l'eau est expulsée. La diagénèse avançant, les sédiments tassés se transforment en roches. Le géologue complète alors ce schéma par une nouvelle investigation concernant les roches sédimentaires, notamment en mesurant la quantité d'eau qu'elles renferment. Et il constate que la proportion d'eau dans les roches en question dépasse rarement 1 %. Les analyses se font, bien entendu, sur les échantillons des roches qui affleurent à la surface de la Terre depuis de très nombreuses années, et souvent à des altitudes considérables. Malgré cela, on reste enclin à accepter ces dernières mesures comme suffisantes pour démontrer que l'expulsion de l'eau, lors du tassement, a été si radicale que pratiquement il n'y demeure rien de ces eaux prétendues fossiles.

L'hydrogéologie n'admit, pendant très longtemps, d'autres eaux circulant dans la croûte terrestre que les eaux météoriques et les eaux provenant, par condensation, des vapeurs d'eau dans l'atmosphère souterraine. E. Suess distingua ensuite la catégorie des *eaux juvéniles*, émanation des massifs éruptifs. C'est cette classification que donne en 1917 le classique manuel de K. Keilhack ([2]).

Depuis, les études générales des eaux souterraines ont largement profité de l'abondante documentation ramenée, pendant ces dernières dizaines d'années, par les innombrables forages pétroliers.

Et, déjà en 1939, P. Fourmarier ([1]) place dans sa classification, à côté de *l'eau météorique* et de *l'eau juvénile*, « *l'eau de déshydratation* qui provient des roches elles-mêmes. Lors de leur formation, les sédiments renferment entre leurs éléments constitutifs de l'eau empruntée au bassin de dépôt, cette eau peut rester enfermée dans son gîte originel », dit-il.

Toutefois, pour certains auteurs, l'argument convaincant reste la constatation d'une proportion médiocre d'humidité dans les échantillons des roches compactes prélevées à la surface de la Terre.

L'expérience décrite plus haut fait apparaître une autre image *de la formation, de l'accumulation et de l'abondance éventuelle des eaux fossiles.* La vibration perpétuelle de la croûte terrestre se manifeste, sur les sédiments frais, par leur tassement, par une élimination massive de l'eau, et par la consolidation successive des roches. Mais la présence, dans la masse des sédiments, de lits d'argile, minces ou épais, localisés ou largement étendus, nous oblige à introduire une correction dans l'aspect trop schématique du mécanisme de l'élimination de l'eau des sédiments. Inévitablement, sous la protection des pellicules ou des couches d'argile se forment des poches d'eau. [Il me plaît de mentionner ici le travail de J. Pimienta (7) sur le rôle de l'argile dans les nappes aquifères exploitables]. Ces poches d'eau peuvent être aussi de très minces lames formées sous les lits d'argile qui alternent avec les couches de sable comme le montrent, chez H. Pettersson (6), les images des carottes retirées des fonds océaniques.

L'évolution postérieure de ces accumulations d'eaux est comparable, *en toute logique*, à l'histoire des gisements de pétrole qu'on étudie présentement avec une ardeur particulière. Tout changement dans la géométrie des masses sédimentaires (mouvement épirogénique, plissement, apparition de cassures) réagit sur la distribution des pressions et se traduit par *la remise en mouvement des eaux emprisonnées, par leur migration, et par leur accumulation éventuelle dans les roches-magasins.*

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) P. Fourmarier, *Hydrogéologie*, 1939.
(2) K. Keilhack, *Lehrbuch der Grundwasser-und Quellenkunde*, 1917.
(3) O. E. Meinzer, *Water-Supply*, N 494, Washington, 1923.
(4) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 313.
(5) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.
(6) H. Pettersson, *The Ocean Floor*, 1954.
(7) J. Pimienta, *Sols Africains*, 4, nº 1, 1957, p. 122-139.
(8) H. Schoeller, *Hydrogéologie*, 1955.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la phyllotaxie et les anomalies des rameaux végétatifs de l'Orme* (Ulmus campestris *L.*). Note (*) de M. **Jean-Edme Loiseau** et Mme **Anne-Marie Hottin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les hélices foliaires de l'Orme, redressées en orthostiques, sont particulièrement apparentes. Cette configuration permet d'étudier de façon simple et précise les phénomènes de multiplication et d'extinction des hélices foliaires sur les rameaux anormaux. La signification des feuilles bivalentes, très fréquentes chez l'Orme, est discutée.

Les traumatismes (recépage, tailles diverses) entraînent, chez la plupart des végétaux ligneux, la formation de branches à phyllotaxie anormale ([1]) témoignant d'une multiplication des hélices foliaires ([2]). Il nous a paru intéressant d'analyser ces rameaux chez l'Orme, où les hélices foliaires sont en quelque sorte « matérialisées » sous forme de rangées longitudinales de feuilles. De plus, les mutilations provoquent, chez cette espèce, des anomalies foliaires diverses, parfois très abondantes, décrites dans les traités de Tératologie. Nous avons recherché quelles sont les relations susceptibles d'exister entre ces feuilles anormales et les variations phyllotaxiques.

Rameaux normaux. — Les feuilles, à limbe dissymétrique ([3]), pourvues de deux stipules inégales et caduques, se placent le long de deux orthostiques diamétralement opposées (phyllotaxie alterne-distique). Il existe deux hélices foliaires, de pas infini, transformées en génératrices [Plantefol ([2]), p. 102]; la contiguïté se réalise par superposition. Les segments foliaires, qui se partagent entièrement la surface de la tige, ne sont bien définis qu'au niveau des insertions. Des coupes transversales de bourgeons nous ont permis de retrouver l'organisation dorsiventrale décrite dans les traités de Morphologie et le mode apotrope de dorsiventralité établi par F. Bugnon ([4]) : petites stipules, dos des nervures principales et première préfeuille des axillaires placés du côté ventral du rameau. Le sommet végétatif des bourgeons dormants, en hiver, est petit : 60 à 70 μ de diamètre. Ses dimensions augmentent progressivement au début de la végétation pour atteindre 135-170 μ en juin; elles décroissent en automne, et le sommet avorte en fin de saison, de sorte que le mode de végétation est sympodique.

Rameaux anormaux. — Les nouvelles hélices apparaissent comme des séries foliaires longitudinales venant s'intercaler entre les deux hélices primitives ([5]). Suivant l'importance de l'anomalie, nous distinguerons :

a. Faible augmentation du nombre des hélices foliaires. Une ou deux hélices supplémentaires se forment par division d'un centre générateur préexistant ou par intercalation d'un nouveau centre (*fig.* 1 et 2). Nous retrouvons donc les deux cas reconnus à l'origine par Plantefol. Les hélices supplémentaires ne sont généralement pas durables; le retour à la phyl-

lotaxie normale s'effectue, soit par soudure de deux centres (*fig.* 2), soit par extinction pure et simple d'un centre (*fig.* 1 et 3). La figure 3 montre *un cas limite dans lequel un centre néoformé cesse son fonctionnement après avoir initié une seule feuille.*

b. Forte augmentation du nombre des hélices foliaires (*fig.* 4). Le nombre des hélices s'élève de 5 à 12, et la tige s'aplatit, réalisant des fasciations. Des phénomènes de régularisation se produisent; ils consistent en dissociations répétées (*fig.* 5), arrêts d'hélices, et « leaf sectoring » [6] (une partie du sommet s'épuise en donnant des feuilles).

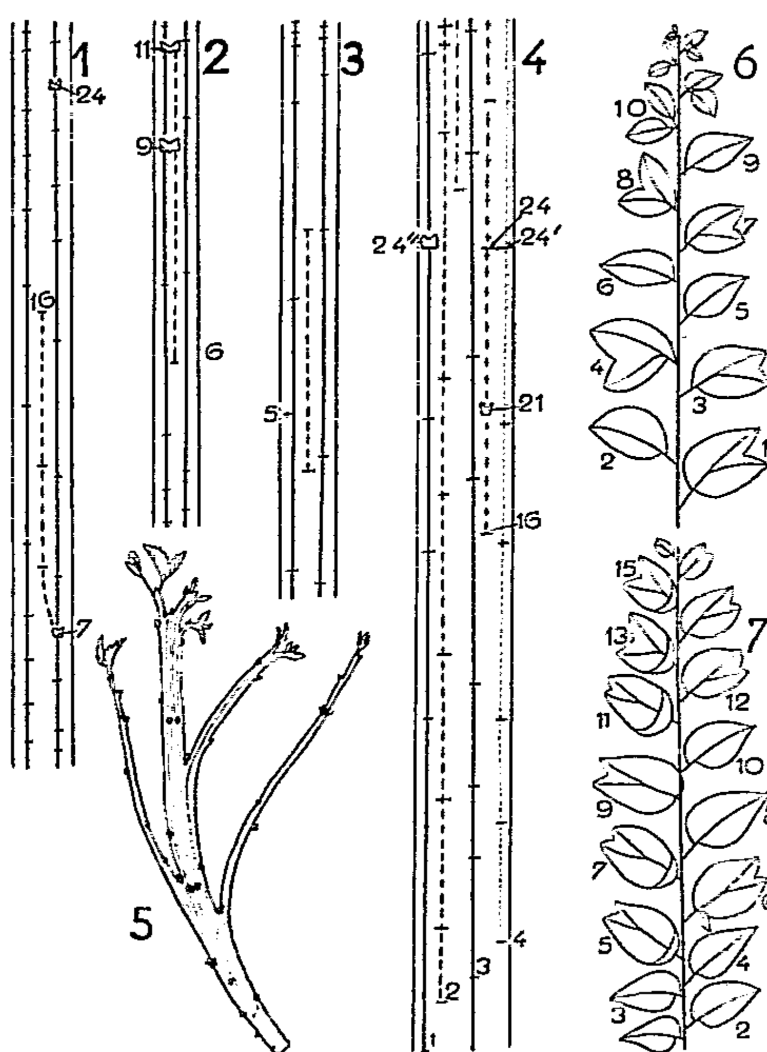


Fig. 1. — Formation, par dédoublement d'un centre générateur (feuille 7 bivalente), d'une troisième hélice qui s'éteint à la feuille 16. En traits pleins, les deux hélices normales.

Fig. 2. — Formation d'une troisième hélice par apparition, *de novo*, d'un centre générateur. Disparition de cette hélice par soudure de son centre générateur à celui d'une hélice primitive (feuilles 9 et 11 bivalentes).

Fig. 3. — Intercalation d'une troisième hélice (en tirets) ne comportant que deux feuilles, et d'une quatrième réduite à une seule feuille (5).

Fig. 4. — Apparition successive de quatre nouvelles hélices. Au-dessus de la partie représentée, la tige se fragmente. Les feuilles bivalentes 21 et 24″ ne sont pas liées à une variation de la phyllotaxie. Les bases foliaires 24 et 24′, accolées, ont une stipule commune.

Fig. 5. — Rejet de souche fascié se régularisant par dissociations.

Fig. 6. — Schéma d'un rameau à feuilles bivalentes et feuilles normales (2, 5, 9) L'anomalie s'accentue à la partie supérieure.

Fig. 7. — Rameau à feuilles bivalentes, feuilles bivalentes et en cornet (5, 7, 11, 13, 15) localisées sur une hélice, feuille bivalente et à ramification latérale (6).

Anomalies foliaires. — Les trois catégories d'anomalies déjà connues chez l'Orme ont été retrouvées : feuilles à limbe bifide ou feuilles bivalentes, feuilles à ramification latérale [7], feuilles en cornet (scyphies de Vuillemin). Ces anomalies peuvent être associées sur un même rameau et parfois au sein d'une même feuille [1] (*fig.* 7). Les feuilles bivalentes sont les plus

répandues. Tous les intermédiaires existent entre un limbe légèrement bifide et deux feuilles séparées à deux bourgeons axillaires et trois stipules (une stipule médiane est commune aux deux parties).

Les feuilles en cornet ou à ramification latérale ne sont pas liées à une modification de la phyllotaxie. Les pièces bivalentes peuvent se produire lors de la division d'un centre générateur (*fig.* 1), ou de la soudure de deux centres (*fig.* 2). Mais on les rencontre aussi en l'absence de variation phyllotaxique. Elles sont nombreuses et mêlées à des feuilles normales le long de certains rameaux distiques (*fig.* 6); parfois, l'une des hélices est plus affectée que l'autre par l'anomalie. Le sommet végétatif de ces rameaux est légèrement plus grand que celui des branches normales : 155 à 180 μ de diamètre. Il semble en être de même pour les jeunes primordiums : les arcs qu'ils couvrent sont assez variables, mais le maximum constaté (145°) est supérieur au maximum trouvé chez les sommets normaux (135°). Les feuilles bivalentes ne se forment d'ailleurs pas au début de la végétation, quand le sommet est petit, mais à partir de mai-juin seulement.

Les feuilles bivalentes, non accompagnées d'une modification de la phyllotaxie, peuvent être interprétées comme témoignant d'une tendance au dédoublement d'un centre générateur. Mais nous pensons que, d'une façon générale, ces feuilles résultent d'une augmentation des dimensions du secteur de l'anneau initial engagé dans l'organogenèse, augmentation susceptible de se produire sous des causes variées.

(*) Séance du 4 mai 1959.
(1) L. Blaringhem, *Thèse*, Paris, 1907.
(2) L. Plantefol, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 1947, p. 38.
(3) Ph. Van Tieghem, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 9e série, 1906, p. 374-380.
(4) F. Bugnon, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 982.
(5) A.-M. Hottin, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1958.
(6) S. C. Bausor, *Bull. Torrey Bot. Club*, 64, 1937, p. 445-475.
(7) P. Vuillemin, *Rev. Gen. Bot.*, 14, 1902, p. 49-57.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la présence d'un galactosido-mannitol dans le thalle de* Peltigera horizontalis. Note (*) de M. **Guy Pueyo**, présentée par M. Roger Heim.

Un nouvel hétéroside, formé par l'union d'une molécule de galactose et d'une molécule de mannitol, a été isolé à partir du thalle de *Peltigera horizontalis*. Ce galactosido-mannitol est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Son point de fusion est 162-163° et son pouvoir rotatoire — 55°,5.

Au cours d'un travail sur la biochimie et la physiologie de quelques lichens de la région parisienne, nous avons été amené à constater la présence d'un hétéroside nouveau dans le thalle de *Peltigera horizontalis*. Cette substance, qui ne semble pas avoir été décrite jusqu'ici, s'apparente à certains hétérosides de structure voisine, découverts par des auteurs suédois à partir de 1952, chez des lichens et des algues. Ces produits résultent essentiellement de l'union d'une molécule d'ose et d'une molécule de polyalcool dérivé des oses (mannitol, arabitol, volémitol, etc.). En 1952, Lindberg, Wickberg et Wachtmeister isolent, à partir de l'*Umbilicaria pustulata* (lichen), l'Umbilicine ([1]) : 3-D-arabitol-β-D-galactopyranoside ([2]), corps retrouvé depuis dans trois autres lichens ([3]). En 1953, 1954, Lindberg et Paju isolent le 1-D-mannitol-β-D-glucopyranoside, chez le *Fucus vesiculosus* ([4]). Ces auteurs trouvent également deux glucosido-mannitol, dans le *Pelvetia canaliculata* ([5]) et l'année suivante chez deux nouvelles algues ([6]). Des substances de ce type, mais comprenant du volémitol, ont été décelées aussi dans certaines algues ([5]). Tous ces hétérosides sont des corps lévogyres.

L'étude d'extraits aqueux du *Peltigera horizontalis*, fortement lévogyres, nous a rapidement montré que ce lichen devait contenir également un principe lévogyre, non réducteur, donnant par hydrolyse acide un ose (le galactose) et un polyalcool (le mannitol). Ce corps a été ensuite isolé de la façon suivante.

Les glucides des thalles du *Peltigera horizontalis* ont été extraits par l'alcool à 80° G. L. Les alcoolatures ont été évaporées à sec, à basse température et le résidu sirupeux repris par l'eau. Cette solution, après purification, est chromatographiée sur papier. Le chromatogramme montre une tache importante, sensiblement au niveau du saccharose (révélation au phosphate de *p*-anisidine). Cette tache n'est cependant pas celle du saccharose (la révélation à l'urée ne donne aucune tache). Après hydrolyse acide de l'extrait aqueux, on observe sur le chromatogramme la disparition de cette tache, mais par contre, on remarque l'apparition de deux

nouvelles taches qui correspondent respectivement au galactose et au mannitol.

Nous avons essayé d'obtenir à l'état cristallisé cette substance. Pour cela, la solution aqueuse a été soumise à une fermentation par la levure de brasserie, afin d'éliminer le glucose, le fructose et le saccharose, présents en petites quantités. Le liquide est ensuite déféqué par l'hydroxyde de plomb, l'excès de plomb étant éliminé par H_2S. Les substances ionisables (sels, acides organiques, acides aminés, etc.) sont retirées de l'extrait par passage sur colonne d'échangeurs d'ions. L'extrait, ainsi purifié, est évaporé à sec, à basse température, puis repris par l'alcool chaud. Des cristaux incolores, mais impurs, ne tardent pas à apparaître. Purifiée par recristallisation dans l'alcool à 96°, puis chromatographiée sur papier, cette substance montre qu'il s'agit bien du corps dont le R_f est voisin de celui du saccharose (mais dont la tache est de couleur différente avec la *p*-anisidine). Une ultime purification de ces cristaux a été obtenue en les chromatographiant sur une colonne de poudre de cellulose, l'élution étant réalisée avec un mélange butanol-éthanol-eau. On obtient ainsi des cristaux purs, dont les caractéristiques sont les suivantes : F_{inst} 162-163°; $[\alpha]_D^{20}$ —55°,5; analyse : C 42,02 %, H 6,96 %. Ce corps est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther; hydrolysé par H_2SO_4, il acquiert des propriétés réductrices vis-à-vis de la liqueur de Fehling. La chromatographie sur papier de la solution ainsi obtenue donne nettement deux taches qui correspondent au galactose et au mannitol. Un dosage de réducteur montre que ce corps donne sensiblement 50 % d'hexose, représentant le galactose. D'ailleurs, le pouvoir rotatoire de la solution, initialement lévogyre, devient nettement dextrogyre après hydrolyse acide et correspond très sensiblement au pouvoir rotatoire du galactose libéré (le mannitol ayant un pouvoir rotatoire presque nul). Le pourcentage d'hexose obtenu après hydrolyse nous laisse penser qu'il doit s'agir d'un monogalactoside du mannitol, qui aurait pour formule brute théorique : $C_{12}H_{24}O_{11}$. Les résultats de l'analyse C % H % s'accordent bien avec cette formule : calculé %, C 41,86, H 7,02; trouvé %, C 42,02, H 6,96.

Essais de séparation des deux constituants de l'hétéroside. — *a.* La solution de ce corps, hydrolysée et neutralisée par le carbonate de baryum, est malaxée avec de la cellite. Le mélange est ensuite extrait par l'acétone dans un appareil de kumagawa et la solution acétonique est évaporée, puis reprise par l'alcool éthylique; elle laisse déposer des cristaux, dont le point de fusion est 166° au banc de Köffler. C'est du mannitol (point de fusion de la substance de référence : 166°; point de fusion mélangé : 166°).

b. L'hétéroside, traité par l'acide nitrique (densité : 1,19), évaporé à sec, repris par l'eau chaude et filtré, donne rapidement des cristaux d'acide mucique; il contient donc du galactose.

L'ensemble de ces résultats nous permet donc d'avancer que cet hétéroside, abondant dans le *Peltigera horizontalis*, est un monogalactosidomannitol. Le mode de liaison entre les deux constituants pourrait être précisé dans un prochain travail.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) *Acta chem. scand.*, 6, 1952, p. 1052.
(2) *Acta chem. scand.*, 7, 1953, p. 140.
(3) *Acta chem. scand.*, 7, 1953, p. 591.
(4) *Acta chem. scand.*, 7, 1953, p. 1119.
(5) *Acta chem. scand.*, 8, 1954, p. 817.
(6) *Acta chem. scand.*, 9, 1955, p. 168.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de quinidine (et d'hydroquinidine) dans l'écorce d'*Enantia polycarpa *(Annonacée).* Note de MM. **André Buzas**, **Mieczyslaw Osowiecki** et **Gilbert Régnier**, présentée par M. René Souèges.

Les auteurs ont isolés des écorces d'*Enantia polycarpa*, à côté de la palmatine (1), une petite quantité de quinidine. La présence de quinidine dans l'écorce d'une espèce végétale autre que les *Cinchona* (Rubiacées) est un fait nouveau, puisque jusqu'à présent aucun alcaloïde de ce genre n'a été isolé d'espèces végétales produisant principalement des alcaloïdes protoberbériniques.

Poursuivant nos recherches sur la séparation et l'identification des alcaloïdes contenus dans les écorces d'*Enantia polycarpa* Engler et Diels (Anonacée), qui nous ont déjà permis d'isoler la palmatine (1), nous avons identifié un autre alcaloïde en petite quantité (de l'ordre de 0,1 %), qui s'est révélé être de la quinidine contenant toutefois 8 % d'hydroquinidine. La présence de quinidine à côté de la palmatine dans ces écorces, paraissant quelque peu surprenante, nous avons effectué nos recherches sur trois lots distincts d'écorces d'*Enantia polycarpa* provenant de la Côte-d'Ivoire à des époques différentes; tous ces lots traités d'une manière identique nous ont permis de confirmer la présence de cet alcaloïde.

Le mode opératoire que nous avons suivi pour la séparation est le suivant : les écorces broyées ont été épuisées par l'éthanol à l'ébullition et le solvant évaporé a laissé un résidu que nous avons dissous dans l'acide acétique pur.

Après dilution de la solution obtenue avec de l'eau, jusqu'à obtention d'une solution acétique à 2 %, nous avons éliminé les résines insolubles puis concentré la solution à volume réduit. Après avoir épuisé cette dernière avec le mélange chloroforme-éthanol (50-50), les portions chloroformiques ont été réunies et le solvant évaporé sous pression réduite; le résidu obtenu traité par l'eau a été débarrassé des résines insolubles par filtration, puis fortement alcalinisé avec de la lessive de soude.

Après plusieurs extractions au chloroforme, évaporation des extraits chloroformiques et traitement du résidu cristallin obtenu par le méthanol; nous avons isolé le composé d'addition insoluble : pseudo-base de la palmatine-chloroforme (1). Les eaux mères méthanoliques évaporées ont laissé un résidu que nous avons dissous dans le mélange benzène-chloroforme (80-20) et chromatographié sur une colonne d'alumine.

Nous avons ainsi obtenu un alcaloïde blanc, sous forme d'aiguilles incolores qui ont été recristallisées dans l'éthanol, puis séchées à 120° (F 171-172°) (2).

La chromatographie sur papier Whatman, dans le mélange BC 20 (3), ne révèle qu'une seule tache (R_f 0,94).

Les résultats obtenus par les méthodes analytiques et physiques usuelles nous ont permis d'identifier cet alcaloïde à la quinidine. Toutefois, les faibles écarts enregistrés, de certaines constantes par rapport à celles de la quinidine pure, nous ont fait penser à la présence d'hydroquinidine — que nous avons d'ailleurs dosée par la méthode à l'acétate mercurique — plutôt qu'à la quinine, puisque par hydrogénation catalytique nous avons obtenu avec des rendements quantitatifs, l'hydroquinidine pure dont les constantes physiques sont identiques à celles d'un échantillon de référence obtenu par hydrogénation de quinidine provenant d'écorces de Cinchona.

1. Analyses centésimales : *a. de la base :* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, F 171-172° (quinidine pure F 170-172°); calculé %, C 74,04; H 7,46; O 9,86; N 8,64; OCH_3 9,55; trouvé %, C 74,01; H 7,45; O 9,80; N 8,60; OCH_3 9,47.

b. du monopicrate : $C_{26}H_{27}N_5O_9$, F 238° (picrate de quinidine pure F 243°); calculé %, C 56,41; H 4,92; O 26,02; N 12,65; trouvé %, C 56,53; H 4,99; O 25,64; N 12,64.

2. Pouvoirs rotatoires :

$[\alpha]_D^{17}$ de la base, $+ 244° \pm 2°$ (C = 1,5; éthanol, 95 %) (quinidine pure $[\alpha]_D^{17}$ $+ 255° \pm 5°$;

$[\alpha]_D^{17}$ du sulfate, $+ 300° \pm 14°$ (C = 0,2; H_2SO_4, N/10) (quinidine pure $[\alpha]_D^{17}$ $+ 314° \pm 14°$.

3. Spectres ultraviolet et infrarouge :

a. ultraviolet : Spectre pratiquement identique à celui de la quinidine; $\lambda_{max}^{éthanol}$ (base) = 230 mμ (log ε = 4,51), 280 mμ (3,62), 290 mμ (3,58), 320 mμ (3,65), 330 mμ (3,68);

b. infrarouge (nujol) : Spectre superposable à celui de la quinidine pure. Toutefois, l'intensité des bandes, et particulièrement celles relatives au groupement —CH=CH_2, à 1640, 995 et 900 cm^{-1} est légèrement atténuée dans notre spectre probablement du fait de la présence d'hydroquinidine.

4. Réduction par l'hydrogène. — La réduction a été effectuée par l'hydrogène, dans l'éthanol à température ordinaire, en présence de nickel de Raney.

Nous avons obtenu l'hydroquinidine pure F 172° (litt. F 172°).

$[\alpha]_D^{17}$ de la base, $+ 228 \pm 5°$ (C = 0,5; éthanol) (hydroquinidine pure $[\alpha]_D^{17}$ $+ 230°$);

$[\alpha]_D^{17}$ du monochlorhydrate, $+ 180° \pm 3°$ (C = 0,6; H_2O) (monochlorhydrate d'hydroquinidine pure $[\alpha]_D^{17}$ $+ 183°$).

Spectres ultraviolet et infrarouge superposables à ceux de l'hydroquinidine.

5. Dosage de l'hydroquinidine. — On emploie la méthode à l'acétate mercurique qui permet d'isoler la quinidine à l'état de combinaison soluble dans l'ammoniaque, l'hydroquinidine étant extraite à l'éther.

Nous avons trouvé une teneur en hydroquinidine égale à 8 %.

Jusqu'à présent, la quinidine n'avait été identifiée, à côté de la quinine, cinchonine, cupréine et autres alcaloïdes dérivés, que dans les diverses

sortes de *Cinchona* (Rubiacées) en proportions variables. On peut signaler également que la cinchonine, alcaloïde voisin de la quinidine, a été isolée de diverses espèces de *Remijia* à côté de la cinchonamine ([4]).

La coexistence de quinidine et de palmatine dans l'écorce d'une espèce végétale (Anonacée) élaborant principalement des alcaloïdes protoberbériniques, est donc un fait nouveau extrêmement intéressant qui corrobore l'hypothèse de Woodward ([5]) sur la biogenèse des alcaloïdes. Selon cette hypothèse, certaines espèces végétales seraient capables d'élaborer, à partir d'un même précurseur : la phénylalanine, en suivant des processus biochimiques différents, soit des alcaloïdes protoberbériniques via les benzyl-tétrahydro-isoquinoléines, soit des alcaloïdes cinchoniniques via le tryptophane et la cinchonamine. Dans le cas de l'*Enantia polycarpa*, ces deux processus biochimiques s'effectueraient donc simultanément pour conduire à la palmatine et à la quinidine.

([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1397.
([2]) Les points de fusion instantanés ont été déterminés au banc de Köfler.
([3]) BC 20 : mélange butanol 80-acide chlorhydrique concentré 20-saturé d'eau.
([4]) O. Hesse, *Ann. Chem.*, 185, 1877, p. 296 et 323; 225, 1884, p. 211.
([5]) R. B. Woodward, *Nature*, 162, 1948, p. 155; *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 13.

(*Service de Recherches*, 31, *rue du Port, Nogent-sur-Marne.*)

ENTOMOLOGIE MÉDICALE. — S. ovazzæ *n. sp.* (*Diptera, Simuliidæ*) *espèce nouvelle du groupe* neavei, *associée à des crabes de rivières dans l'Ouest africain.* Note (*) de MM. **Paul Grenier** et **Jean Mouchet**, présentée par M. Émile Roubaud.

Cette nouvelle Simulie est la première espèce du complexe *neavei*, signalée dans l'Ouest africain. Divers caractères morphologiques de la larve et de la nymphe montrent qu'il s'agit d'une forme intermédiaire entre *S. woodi* et *nyasalandicum*. Les stades pré-imaginaux sont fixés sur la carapace externe et l'orifice de sortie de la chambre branchiale du crabe *Potamonautes chaperi* Milne Edwards.

La description de *S. neavei*, espèce type de ce qu'on appelle maintenant le « complexe *neavei* », remonte à 1915. É. Roubaud décrivit alors la femelle de cette espèce qui devait, dès 1921, être suspectée de transmettre l'Onchocercose humaine au Kénya. Depuis 1932, il a été prouvé que cette Simulie est le deuxième vecteur de cette redoutable maladie dans le centre et l'Est africain.

Le problème s'est récemment compliqué car il a été confirmé (1), (2) que cette espèce était, en fait, un complexe de trois espèces étroitement apparentées : *S. neavei* Roubaud, *S. nyasalandicum* de Meillon, *S. woodi* de Meillon, la première seule étant véritablement anthropophile. Les stades pré-imaginaux de ces espèces sont restés inconnus jusqu'à 1951, date à laquelle il fut établi (1) que les larves et nymphes se fixaient électivement sur le crabe de rivière *Potamonautes niloticus* Milne Edwards, au Kénya.

Dans l'Ouest africain, ce n'est qu'en 1957 qu'un représentant du complexe *neavei* fut découvert sur des crabes près de Brazzaville (2). Plus récemment, nous avons signalé (3) la présence, au Cameroun, sur des crabes, d'une Simulie que nous ne pouvions, faute d'éléments de diagnostic suffisants, que considérer comme intermédiaire entre *S. woodi* et *S. nyasalandicum*. Des récoltes plus abondantes nous permettent de considérer maintenant cette Simulie comme une espèce très voisine de *woodi*, mais s'en distinguant cependant à tous les stades de son évolution (larve, nymphe, imago). Nous proposons pour elle le nom de *S. ovazzæ* n. sp., en hommage à M. Ovazza qui découvrit, le premier, cette espèce au Moyen Congo.

Nous résumerons rapidement les caractères principaux permettant de la caractériser :

Les génitalia mâle (clasper et plaque ventrale) sont du type *woodi*, mais la plaque ventrale est plus élargie dans sa région médiane, avec des épaulements non signalés chez *woodi*. La femelle présente une griffe tarsale denticulée du type *woodi*, mais la coloration des pattes, sur qui existe une aire claire, et de l'abdomen, qui ne présente pas de « bande » noirâtre transversale (tergites 3 et 4), évoque plutôt *nyasalandicum*. L'appareil

respiratoire nymphal comporte huit filaments grêles, de formule 2-3-3, très longs (5 mm) mais à dichotomisation *très basse*, le groupe de deux filaments étant même sessile, alors que chez *woodi* ces dichotomisations sont très hautes.

Le submentum de la larve porte latéralement, sur toute sa longueur, 9 à 11 denticulations, les 4 ou 5 antérieures étant très acérées; les dents du bord antérieur sont au nombre de 13; il existe, en outre, 7 à longues soies de chaque côté. Ce submentum, de couleur marron rougeâtre, est curieusement orné de bandes plissées irrégulières. Le tégument du corps de la larve (thorax et abdomen) est complètement revêtu de minuscules écailles ovalaires (15 μ sur 4 à 5), disposées à plat. Ces dernières particularités morphologiques, non encore signalées chez les espèces du groupe, peuvent s'observer aussi, ainsi que nous avons pu le mettre en évidence, chez *S. woodi*, mais font défaut chez *S. neavei*, chez qui le tégument est simplement orné de bandes transversales, sans écailles, en même temps que le submentum est dépourvu d'ornementation plissée.

Les larves et nymphes de *S. ovazzæ* ont été trouvées sur le crabe *Potamonautes chaperi* Milne Edwards [4], aussi bien sur la carapace externe (pattes, pédoncules oculaires) que dans l'orifice de sortie de la chambre branchiale. Ces crabes ont été capturés dans la rivière Noun, cours d'eau rapide, au lit rocheux, entrecoupé de cascades et coulant en zone de savane, à Bamindjing (altitude : 1300 m) dans l'Ouest du Cameroun, au Nord de la région Bamiléké.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) J. P. MAC MAHON, *Bull. Ent. Res.*, 42, 1951, p. 419; *ibid.*, 48, (3), 1957, p. 607-617.

(2) M. OVAZZA, *Bull. Soc. Path. exot.*, 50, (4), p. 537-539.

(3) P. GRENIER et J. MOUCHET, *Bull. Soc. Path. exot.*, séance du 10 décembre 1958 (sous presse).

(4) Détermination due à M. J. Forest, Sous-Directeur du laboratoire de Zoologie, au Muséum d'Histoire naturelle de Paris.

(*Laboratoire d'Entomologie médicale de l'Institut Pasteur et de l'Institut de Recherches du Cameroun, O.R.S.T.O.M.*)

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de la dégénérescence wallérienne des fibres nerveuses amyéliniques.* Note (*) de M. **Jacques Taxi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La dégénérescence wallérienne des fibres amyéliniques n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux depuis le Mémoire de Tuckett (1896) ([1]) signalant une modification de l'affinité des neurites pour le bleu de méthylène dès le deuxième jour après la section. A l'aide d'imprégnations argentiques, Ranson (1912) ([2]) et de Castro (1930) ([3]) ont observé une fragmentation des neurites qui débute au plus tôt 48 h après la section. Cependant ces auteurs n'ont pas pu faire la distinction entre ce qui est relatif d'une part aux neurites, et d'autre part aux cellules de Schwann dans les fibres amyéliniques en voie de dégénérescence, faute d'avoir eu une conception claire de la structure normale de ces fibres. Nageotte (1922) ([4]) fut à peu près le seul à donner de cette structure normale une description précise, dont le bien-fondé n'a pu d'ailleurs être définitivement établi, vu la taille des éléments en cause, qu'avec le microscope électronique par Gasser (1952) ([5]), dont je rappelle ici brièvement la description : dans les fibres de Remak, les neurites, parfaitement délimités par leur membrane plasmique, sont logés à l'intérieur du cytoplasme schwannien; la membrane schwannienne

Explication des figures.

Toutes les figures sont relatives au connectif unissant le ganglion stellaire au ganglion cervical supérieur chez le Rat, fixé par le tétroxyde d'osmium à 1 % tamponné selon Palade. S, cytoplasme schwannien; n, neurite.

Fig. 1. — Fibres amyéliniques normales. Remarquer les diverses positions possibles des neurites dans les cellules de Schwann, avec leur mésaxone plus ou moins long ou nul, les plus longs signalés par les flèches (G × 31 200).

Fig. 2. — Fibre amyélinique 6 jours après section du connectif. La fragmentation de la plupart des neurites est avancée, cependant que certains (*n*) ont gardé des connexions et un aspect normaux (G × 25 000).

Fig. 3 (partie encadrée de la précédente, G × 42 500). L'ouverture des mésaxones entraîne la formation entre les neurites fragmentés de digitations de cytoplasme schwannien (flèches).

Fig. 4. — Fibre amyélinique 6 jours après la section du connectif. Le cytoplasme schwannien présente une densité d'organites beaucoup plus forte que dans les fibres normales. Remarquer, en particulier, les dictyosomes (G × 21 000).

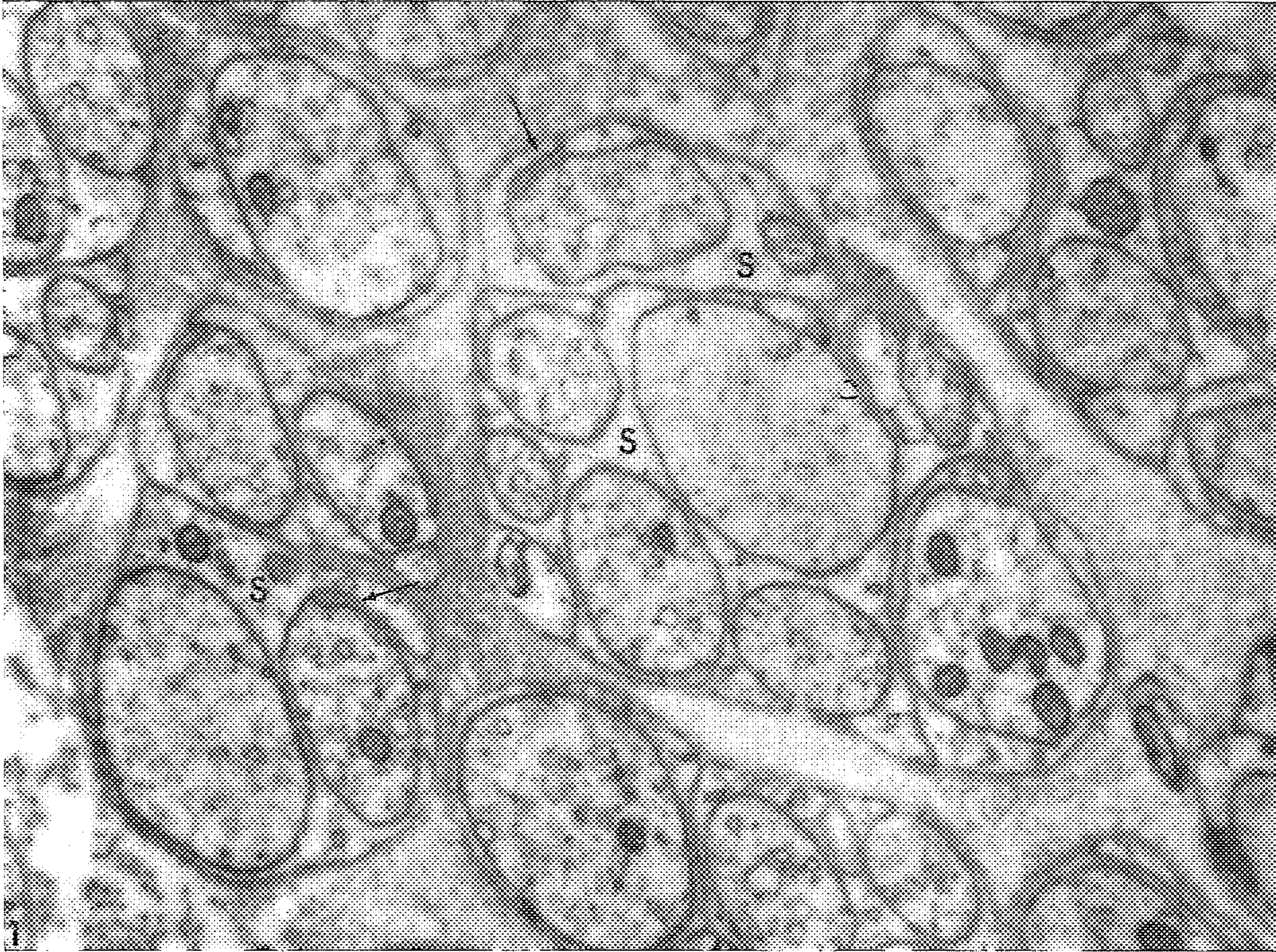
Fig. 5. — Fibre amyélinique 8 jours après la section du connectif. Ici la séparation est totale entre la cellule de Schwann et les neurites fragmentés qui restent entourés par la membrane basale (B) (G × 22 000).

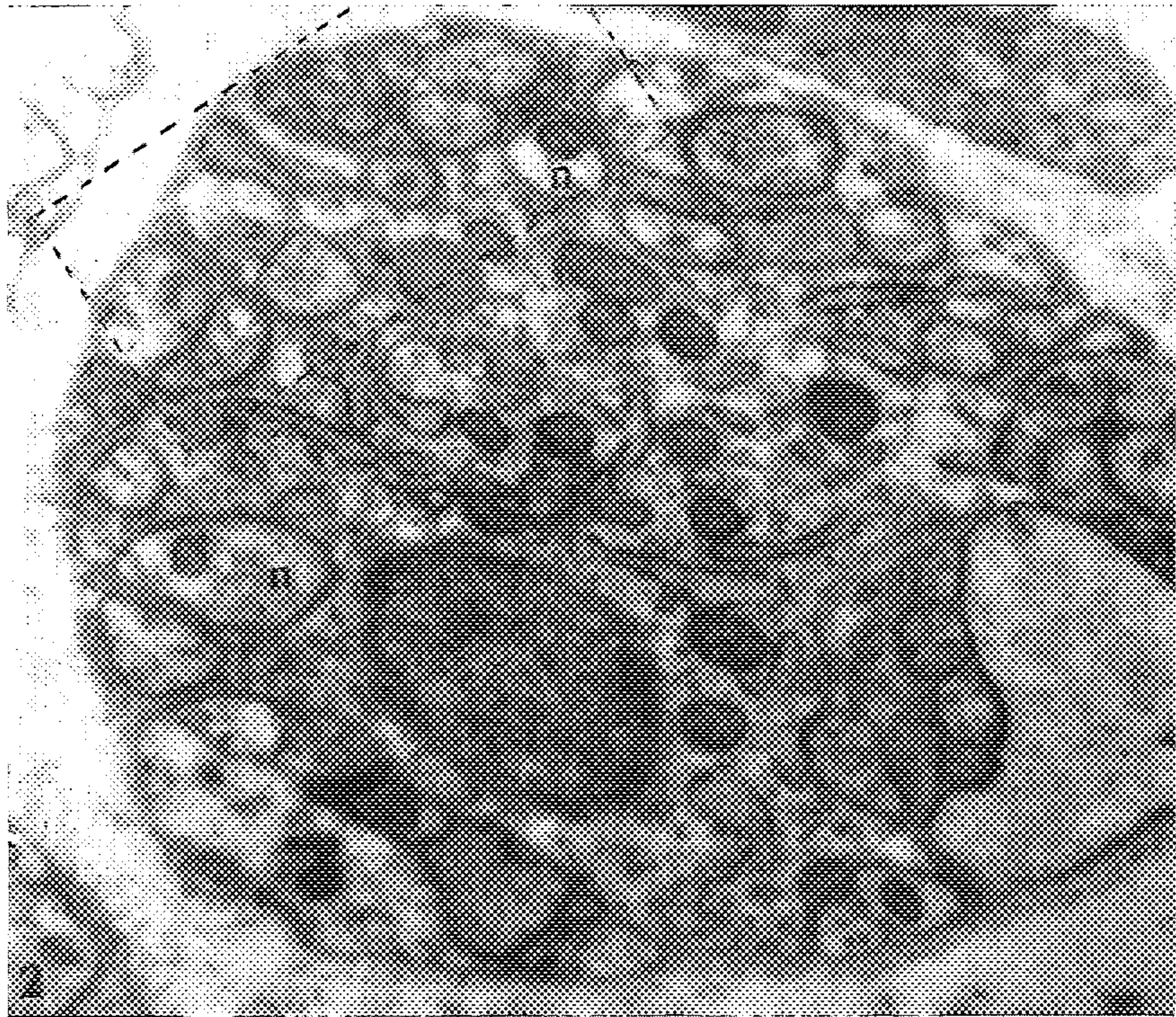
Fig. 6. — Schéma de l'évolution d'une fibre amyélinique au cours de la dégénérescence wallérienne.

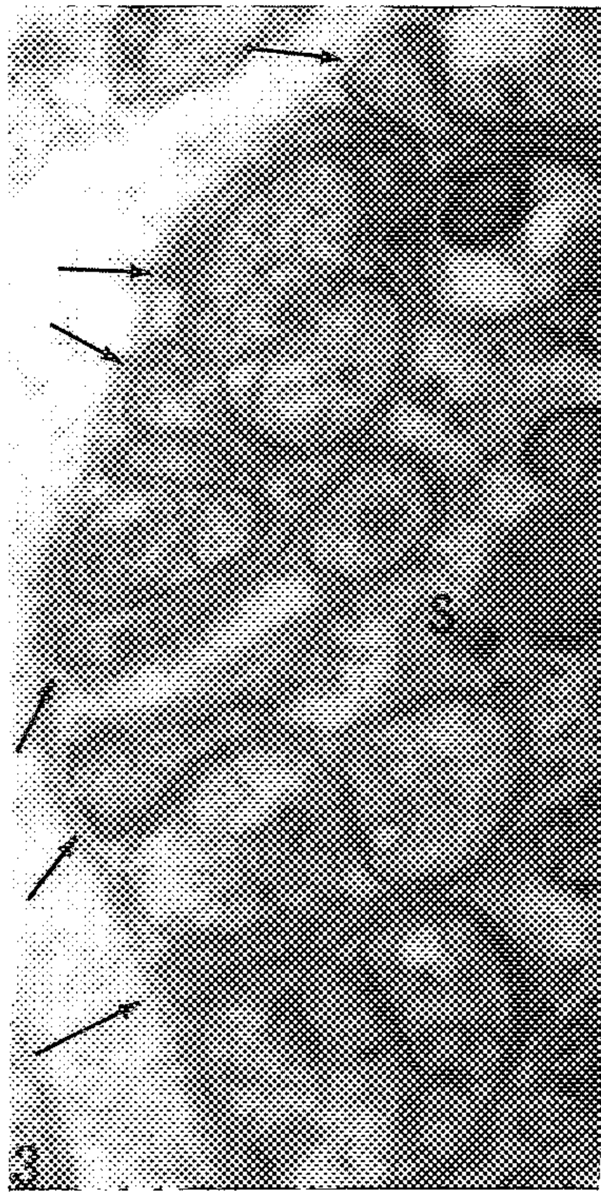
I. Fibre normale; la figure montre les diverses positions possibles des neurites (N) dans la cellule de Schwann (S); m, mésaxones; m.b., membrane basale doublant extérieurement la membrane plasmique de la cellule de Schwann.

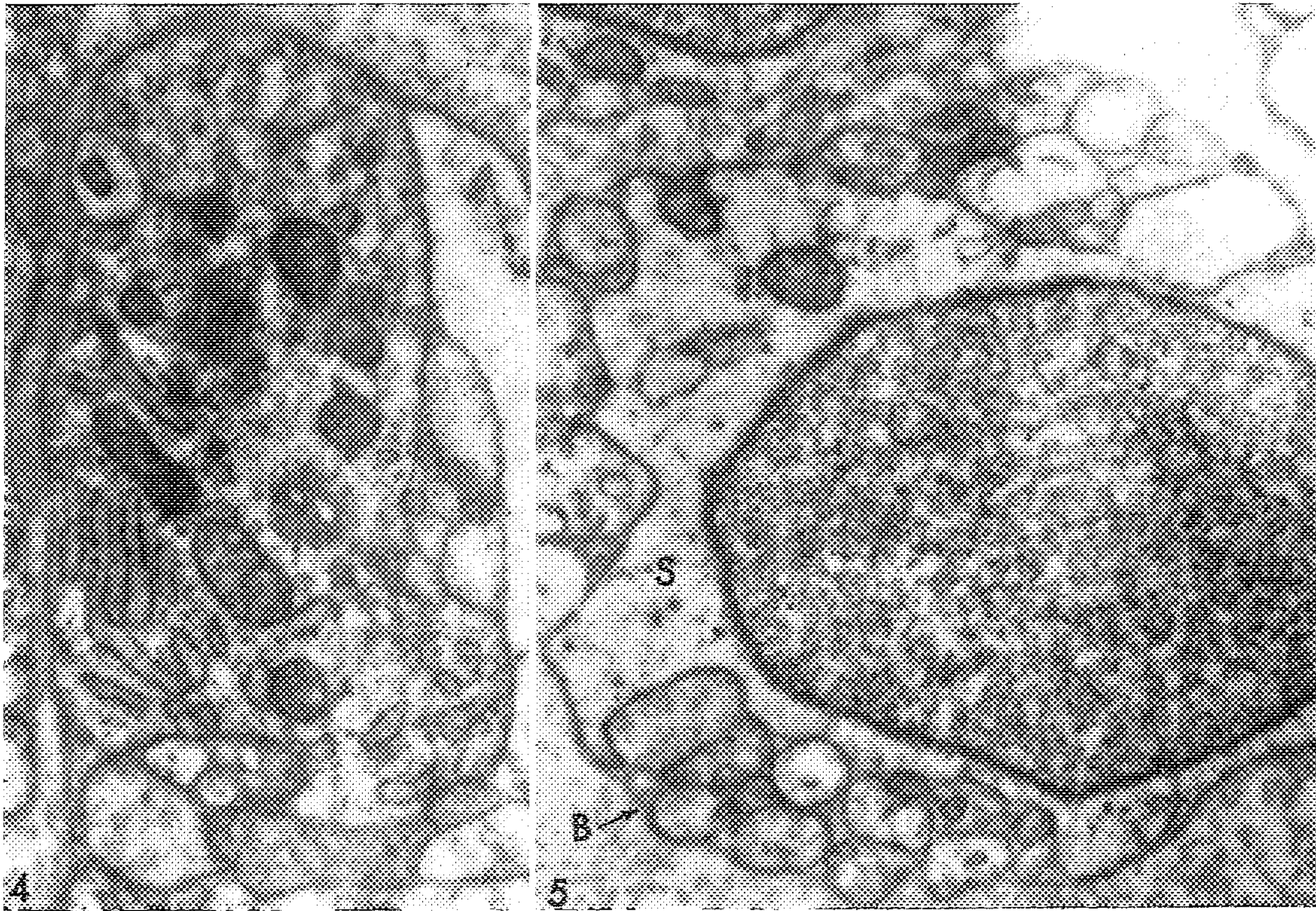
II. Fragmentation des neurites et ouverture des mésaxones.

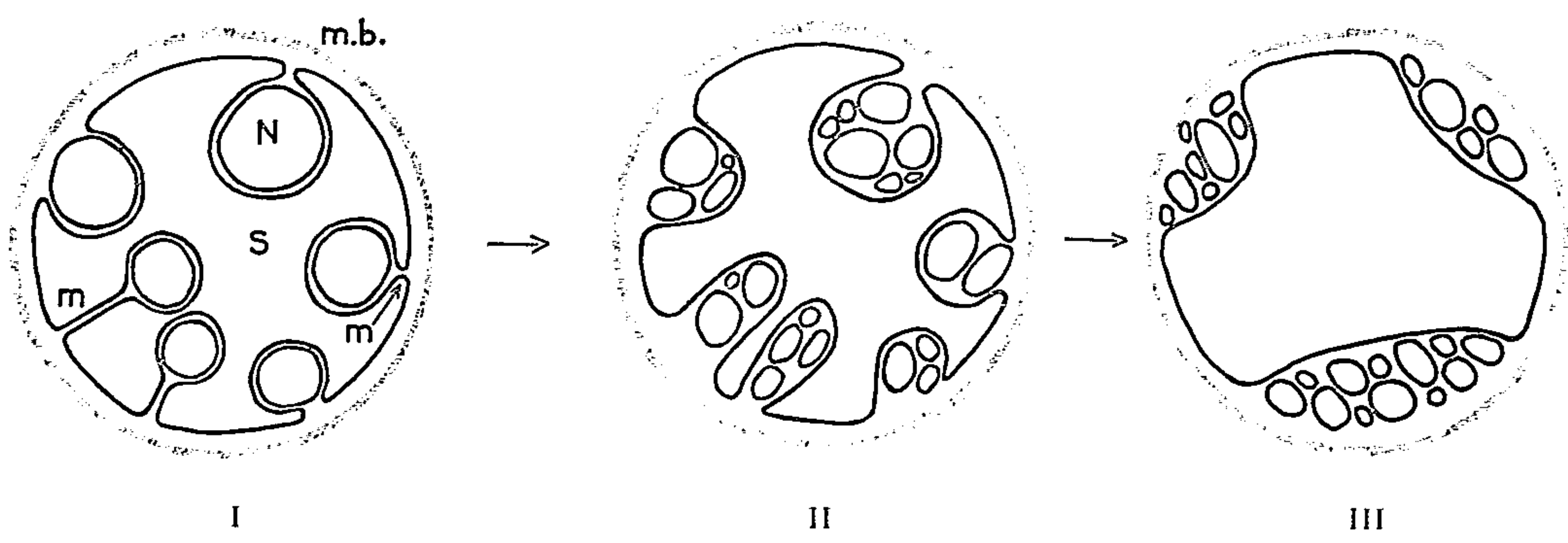
III. Séparation complète des neurites et de la cellule de Schwann, par rétraction du cytoplasme schwannien dans la zone axiale de la fibre.


S
S
S
1


n
n
2


S
3





I II III

Fig. 6.

invaginée entoure les neurites et forme souvent un « mésaxone » entre la loge où ils siègent et la surface de la cellule de Schwann (*fig.* 1). Dans ce travail, nous nous sommes surtout proposé de déterminer quels changements affectent les cellules de Schwann lorsque les neurites qui les traversent subissent la dégénérescence wallérienne.

Nos expériences ont été faites chez le Rat adulte, sur le connectif qui unit le ganglion stellaire au ganglion cervical supérieur. Nous avons toujours pratiqué une section juste en avant de la clavicule, et parfois une seconde, destinée à éviter toute interférence de fibres récurrentes, à environ 2 mm de l'extrémité postérieure du ganglion cervical supérieur. Les petits groupes de neurones souvent disséminés çà et là le long du connectif, s'ils compliquent un peu l'interprétation des résultats, ont le gros intérêt de fournir des témoins pour apprécier l'influence des troubles vasculaires obligatoirement liés à la section du connectif et de montrer que, dans le cas particulier des nerfs de faible diamètre (inférieur à 0,5 mm), compte tenu de la sensibilité actuelle des méthodes, ils n'entraînent pas d'altération notable des structures.

Nos observations ont porté sur des connectifs fixés respectivement 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 15 jours après section simple ou double du connectif. Nous envisagerons successivement dans cet exposé les modifications qui affectent les deux constituants des fibres, les neurites et les cellules de Schwann.

a. Les neurites. — Dès 24 h après l'opération, on peut observer qu'un petit nombre de neurites ont subi un gonflement qui porte leur diamètre, au moins en certains points, à 2 ou 3 μ, alors qu'il n'excède guère normalement 1 μ. Mais le phénomène le plus frappant, qui n'apparaît qu'un peu plus tard, c'est la fragmentation aboutissant au remplacement de chaque neurite dans sa loge par un nombre variable (2 à 6 ou même plus) de formations arrondies de plus faible diamètre (*fig.* 2, 3 et 5). En ce qui concerne les organites cytoplasmiques, on continue de trouver des mitochondries et des vésicules de reticulum endoplasmique d'aspect normal dans les fragments de neurites jusqu'au 15e jour après la section, stade de dégénérescence le plus avancé que nous ayons étudié.

b. Les cellules de Schwann. — Dans les jours qui suivent la section, le nombre de celles qui montrent une forte densité d'inclusions cytoplasmiques, en particulier des granules denses, de l'ergastoplasme, des dictyosomes et sans doute aussi des mitochondries (*fig.* 4) s'accroît nettement. Dans le même temps il se fait une modification radicale de leurs rapports avec les neurites, qui aboutit à une séparation complète des deux éléments de la fibre amyélinique. Il y a un certain nombre d'étapes dans la réalisation de cette séparation, qui se déroulent entre le 2e et le 6e jour après la section, dans des délais variables d'une expérience à l'autre et même d'une fibre ou d'un neurite à l'autre dans la même expérience (*fig.* 2). Si le neurite est directement en rapport par une partie de sa surface avec le milieu intercellulaire — il n'y a évidemment pas dans ce cas de mésaxone —

il suffira d'une certaine rétraction du cytoplasme schwannien pour réaliser la séparation totale des deux structures; mais lorsqu'il existe un mésaxone, il y a d'abord écartement des deux feuillets du mésaxone, ce qui établit une large communication entre la loge du neurite et le milieu intercellulaire. Le même phénomène se produisant avec tous les neurites généralement disposés à la périphérie du cytoplasme schwannien, il en résulte à ce moment l'existence de digitations de cytoplasme entre les neurites déjà fragmentés en général (*fig.* 3). Ces digitations se rétractent ensuite dans le cytoplasme qui occupe l'axe des fibres. A la fin les neurites fragmentés forment une sorte de couronne irrégulière et discontinue autour du cytoplasme schwannien (*fig.* 5). Ils restent inclus entre la membrane propre de la cellule de Schwann et la basale qui la double sans participer aux invaginations des mésaxones. Les fragments des neurites persistent encore nombreux dans cette position 15 jours après la section.

Ces observations nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La fragmentation des neurites a lieu à une échelle insoupçonnée jusqu'ici; dans le même temps s'établit une séparation complète entre neurites et cellules de Schwann. Ces deux phénomènes donnent naissance à des aspects très caractéristiques, qui permettent une identification aisée des fibres touchées par la dégénérescence;

2° La coaptation normale entre neurite et cellule de Schwann est liée à l'intégrité morphologique et fonctionnelle du neurite;

3° L'ouverture des mésaxones donne sur la signification de ces structures des renseignements qui pourront être utilisés concurremment à ceux que Robertson (1958) [6] a pu tirer de l'étude de l'influence de la tonicité du milieu sur les fibres nerveuses. Nous sommes ainsi amené à considérer que, dans les fibres amyéliniques, l'accolement des deux feuillets du mésaxone n'établit pas entre eux de soudure définitive accompagnée d'un remaniement de leur structure, mais réalise plutôt une simple apposition de ces deux feuillets qui restent parfaitement distincts et susceptibles de reprendre la position et, semble-t-il, les fonctions de la membrane plasmique externe de la cellule de Schwann.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) *J. Physiol.*, 19, 1896, p. 267-311.
(2) *J. Comp. Neur.*, 22, 1912, p. 487-546.
(3) *Trav. Lab. Rech. biol. Univ. Madrid*, 26, 1930, p. 358-456.
(4) *L'organisation de la matière dans ses rapports avec la vie*, Paris, 1922.
(5) *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 17, 1952, p. 32-36.
(6) *J. B. B. Cyt.*, 4, 1958, p. 349-365.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B., Faculté des Sciences, Paris et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la nature des composés glucidiques ingérés sur le développement de diverses parties du tube digestif du jeune Rat.* Note de M. **Paul Fournier**, Mlle **Henriette Susbielle** et M. **Jean Bescol-Liversac**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration, au jeune Rat, d'un composé de structure quelconque : lactose, D- ou L-xylose, mannose, glucosamine, cause un fort accroissement du cæcum dont le poids, la surface et l'épaisseur sont augmentés. Cette hypertrophie résulte d'un plus grand développement de la muqueuse.

Deux faits principaux se dégagent de l'étude de J. Fischer-Moinuddin (1) relative à l'influence de l'ingestion de divers composés sur la croissance du tube digestif du jeune Rat : l'accroissement du poids du gros intestin



Coupes transversales de la muqueuse cæcale : en A, d'un rat au régime « amidon »; en L, d'un rat au régime « lactose ». Coupes faites à des niveaux correspondants, à proximité du départ de l'apex. (G × 10.)

qu'entraînent des éléments encombrants tels que la cellulose et l'agar; l'agrandissement du cæcum causé par le lactose, l'arabinose, le cellobiose ou l'amidon de pomme de terre, composés auxquels d'autres recherches ont ajouté le sorbitol (2).

A l'exception possible de l'amidon de pomme de terre, tous ces corps dont l'ingestion conduit à la formation de cæcums agrandis appartiennent à un groupe de corps désignés par l'un de nous sous le nom de « composés de structure », corps qui tous agissent favorablement sur l'absorption et la rétention de calcium (3).

Le présent travail se propose de connaître l'influence d'autres composés de structure sur le développement des diverses parties du tube digestif en croissance. En plus du lactose, l'étude portera sur l'action de divers composés naturels : D-xylose, mannose, glucosamine, ainsi que sur celle d'un pentose de synthèse, très difficilement fermentescible, le L-xylose. L'examen histologique des parties hypertrophiées précisera quels sont les tissus intéressés et quelle est leur modification.

Conditions expérimentales. — Des rats Wistar, de 54 à 65 g, sont répartis en sept lots de huit animaux. Ceux du lot amidon reçoivent un régime de composition centésimale suivante : caséine brute, 20; amidon

de blé, 69,5; huile d'arachide, 5; mélange salin ([4]), 4; mélange vitaminique ([5]), 1; O_2Ti, 0,5. De plus, chaque rat reçoit trois gouttes d'huile de foie de morue par semaine. Les régimes des six autres lots ne diffèrent du précédent que par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, de 25 % de lactose ou de 12 % de l'un des composés glucidiques suivants : D- ou L-xylose, glucose, mannose, glucosamine. Les animaux sont sacrifiés après avoir reçu leurs régimes pendant trois semaines. Du cardia à l'anus, le tube digestif est divisé en quatre parties qu'on vide et nettoie soigneusement, puis qu'on pèse après séchage dans une étuve à vide à 50°.

Les échantillons destinés à l'étude histologique sont recueillis dans de l'acétone glacée. Sous l'effet de ce fixateur qui détermine une contraction de la musculature digestive, les fragments prennent une forme régulière, favorable à leur comparaison.

RÉSULTATS. — Pour chaque lot, le poids moyen des animaux en fin d'expérience et les moyennes des poids secs de chacune des divisions du tube digestif sont consignés dans un tableau.

Lots.	Poids des rats (g).	Poids sec des divisions du tube digestif (mg). Estomac.	Intestin grêle.	Cæcum.	Gros intestin.
Amidon	130	227	832	90	142
Lactose	122	170	890	171	157
D-xylose	128	202	930	127	162
L-xylose	122	181	857	167	149
Glucose	134	221	882	88	171
Mannose	127	214	917	131	156
Glucosamine	133	200	926	174	153

Du fait du nombre restreint des rats d'un même lot, ne retenons que le seul résultat dont la netteté écarte toute équivoque : l'ingestion d'un composé de structure quelconque provoque un très fort accroissement du poids du cæcum. Chez les rats dont les régimes renferment du lactose, du L-xylose ou de la glucosamine, les cæcums pèsent régulièrement deux fois plus que ceux des animaux dont les régimes ne contiennent, comme glucides, que de l'amidon ou du glucose. Notons que les animaux dont les régimes renferment du lactose, du L-xylose ou de la glucosamine ont de la diarrhée.

L'étude histologique concerne le cæcum des rats au régime « lactose », comparativement à celui des rats au régime « amidon », pris comme témoins.

Anatomie microscopique. — L'hyperplasie des formations épithéliales explique l'hypertrophie du cæcum des rats au régime « lactose ». La muqueuse est épaissie, et décrit des sinuosités plus accentuées (*fig.*). Par contre, l'épaisseur de la musculeuse, le nombre des follicules paraissent

inchangés. Les données dimensionnelles suivantes, relatives à la muqueuse cæcale, corroborent les résultats des pesées :

Lots.	Épaisseur maximale (mm).	Aire en coupe transversale (mm^2).
Amidon..........	0,24	2,7
Lactose................	0,34	5,3

Cytologie. — La muqueuse cæcale hyperplasiée est de type franchement colique. Elle est exempte de toute altération ayant un caractère pathologique; ses cellules sont normalement différenciées.

Discussion et conclusion. — Les raisons de l'action des composés de structure sur le développement du cæcum n'apparaissent pas clairement. Aucune explication cohérente ne ressort d'hypothèses fondées sur l'intervention des bactéries intestinales ou sur l'éventualité d'une utilisation métabolique particulière.

Ces composés de structure ont, en commun, la propriété d'être lentement absorbés et difficilement utilisés par un organisme qui, souvent, en élimine une proportion importante par les urines. Par ailleurs, les rats qui présentent de la diarrhée ont des cæcums très développés. Nous avons vérifié que cette diarrhée correspond à une présence abondante du composé de structure dans le tube digestif et dans les fèces. L'hypertrophie du cæcum résulte-t-elle de cette présence, ou doit-on la rapporter à des modifications de l'absorption de l'eau et des substances dissoutes ? Mais comment ces explications pourraient-elles rendre compte des autres effets de groupe des composés de structure, effets qui s'inscrivent dans la composition du sang (6), des urines (7), qui s'exercent sur les échanges calciques et sur la condition osseuse (3) ?

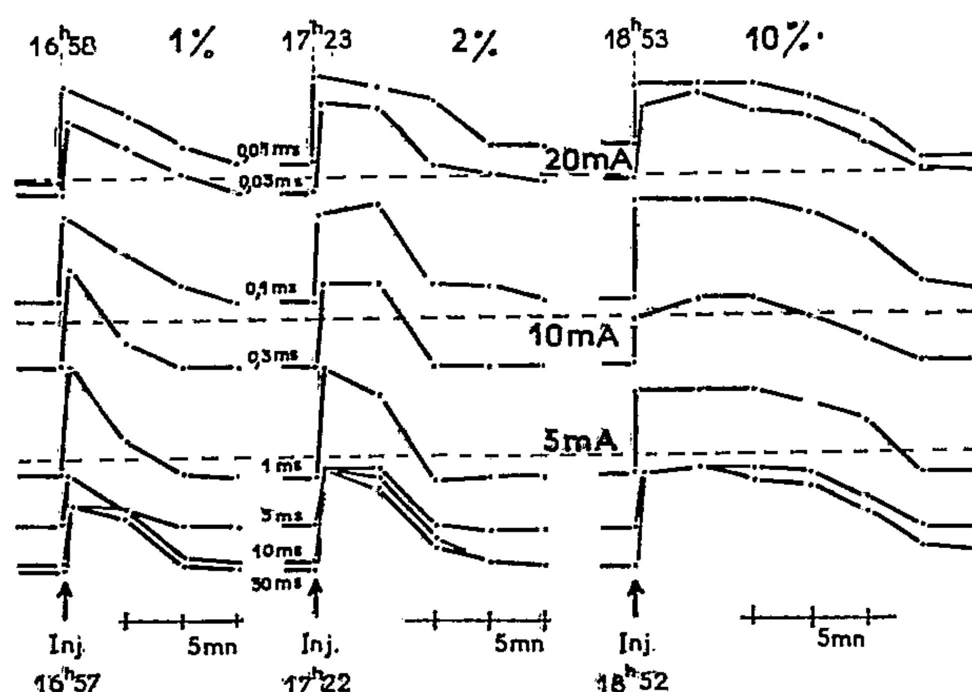
(1) J. Fischer-Moinuddin et H. Lee, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 417.
(2) T. Morgan et J. Yudkin, *Nature*, 180, 1957, p. 543.
(3) P. Fournier, H. Susbielle et Y. Dupuis, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 793.
(4) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(5) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.
(6) Y. Dupuis et P. Fournier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2246.
(7) P. Fournier et A. Digaud, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 143.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.,*
Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Une méthode d'exploration de l'anesthésie de conduction.* Note (*) de MM. **René-Ambroise Griffié** et **André Brunel**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'expérimentation permet d'avoir une représentation graphique de l'action des anesthésiques de conduction. En utilisant un produit différent dans le canal dentaire de chaque hémi-arcade, il est possible de comparer l'action de deux substances sur le même animal dans les mêmes conditions.

Nous examinons les variations fonctionnelles d'un réflexe pour explorer l'action des anesthésiques de conduction. Cette méthode peut être pratiquée sur un sujet en état de veille ou en état de sommeil. L'anesthésie géné-



PARA AMINO BENZOIL DIETHYL AMINO ETHANOL

Fig. 1.

En abscisses, les temps.

En ordonnées, l'intensité liminaire pour déclencher des réponses identiques au niveau du digastrique. Trois séquences ont été représentées à trois concentrations croissantes.

rale, qui a l'avantage de supprimer le conditionnement et l'appréciation psychique, ne gêne pas l'examen à condition d'en tenir compte.

Considérons un arc réflexe et appliquons uniquement sur la voie sensible une substance active. La diminution ou l'augmentation de la réponse à un même stimulus nous renseigne sur l'efficacité de ce produit. Nous pouvons aussi indifféremment inverser les variables, c'est-à-dire rechercher une réponse constante, en faisant varier l'intensité des stimulus. Pour être certain que nous n'avons pas affaire à une action en retour sur les centres et la motricité, il est utile que le groupe effecteur choisi soit déclenché par différentes afférences. Alors l'excitation des fibres, qui ne sont pas soumises à l'action pharmacodynamique, permet d'apprécier, *ad libitum*, la constance du système réflexe.

Nous utilisons depuis un certain temps l'arc trijumeau-trigéminal formé par des filets sensitifs du trijumeau et la terminaison motrice de ce

même nerf innervant le ventre antérieur du muscle digastrique. Nous agissons sur la pulpe camérale de la canine inférieure d'un chien placé sous anesthésie générale, en suivant notre technique habituelle ([1]). Un trocart fin, préalablement introduit dans le canal dentaire de la mandibule par le trou mentonnier, permet d'injecter 1 ml de liquide tout autour du nerf. En effet, la disposition anatomique de cette région constitue un réceptacle naturel pour le produit à étudier. Ainsi nous avons l'avantage de renouveler les différentes séquences de l'épreuve dans les mêmes conditions expérimentales. Nous exprimons par un tracé les seuils homologues successifs, en employant pour l'évolution du phénomène une abscisse cartésienne alors que les intensités correspondantes se répartissent de façon logarithmique.

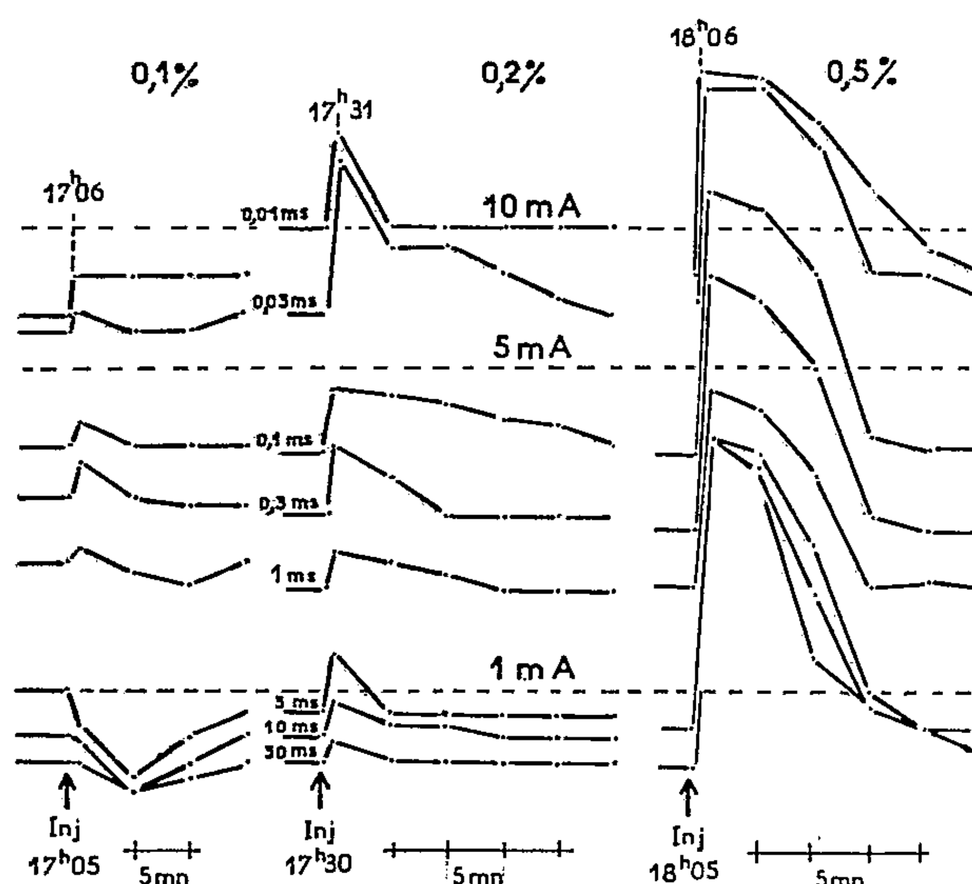


Fig. 2.

En abscisses, les temps.

En ordonnées, l'intensité liminaire pour déclencher des réponses identiques au niveau du digastrique. Trois séquences ont été représentées à trois concentrations croissantes.

Avant toute action pharmacodynamique, nous notons la valeur des intensités liminaires au cours d'excitations uniques de durées croissantes : nous pouvons admettre comme très brèves et brèves les stimulations inférieures ou de l'ordre de 0,1 ms, comme moyennes celles qui sont autour de 1 ms, et les autres comme longues. Ensuite nous administrons le produit. Le temps mis pour retrouver les valeurs initiales détermine *la durée d'action efficace* de la substance employée.

Au cours d'une anesthésie de conduction, la forme de la courbe, correspondant à des stimulus d'une durée définie, est sous la dépendance de facteurs locaux associés à la nature du produit employé et aussi de facteurs généraux. Ainsi quand nous employons *la concentration optimale* le tracé

indique une élévation rapide des seuils puis un retour à la normale, l'allure de ce retour est caractéristique de la substance utilisée. La durée d'action est plus ou moins longue selon la structure chimique de l'anesthésie; l'élimination est plus ou moins rapide suivant la perméabilité locale et l'animal choisi.

Quand nous *dépassons cette concentration optimale*, le début de la courbe se présente en palier (3e séquence de la figure 1).

L'action de *très faibles doses*, qui ne peut pas être considérée comme anesthésique, s'accuse différemment sur les lignes isochrones. Ainsi avec la procaïne l'élévation du seuil se remarque d'abord avec les stimulus très brefs, lors de l'emploi d'une concentration faible; en augmentant, l'élévation s'étend aux excitations plus longues. La lignocaïne agit de la même façon, mais avec des concentrations de 0,1 % seulement, tandis que pour 0,5 % l'anesthésie est complète et dure de 20 à 25 mn. Quant au chlorhydrate de cocaïne, ce sont les stimulus de durée moyenne qui fournissent les premiers résultats aux doses infra-anesthésiques.

Nous avons également mesuré l'influence d'applications successives. Ainsi en renouvelant quatre fois l'injection d'une solution à 0,5 % la durée d'action efficace dans chacune des séquences diminue pour passer de 20 mn dans la première à 5 mn dans la dernière.

L'état général de l'animal a une influence sur la réponse aux sollicitations périphériques. Chez les sujets âgés la durée de l'action efficace des produits étudiés paraît prolongée. Le renforcement de l'anesthésie générale au cours de l'expérimentation améliore les effets de l'application locale. Mais dans tous ces cas, en utilisant l'autre branche afférente, nous sommes informés des modifications organiques qui ont changé l'excitabilité.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) *Revue de stomatologie*, 59, n° 6, 1958, p. 330-338.

BIOPHYSIQUE. — *Structure des gels aqueux de nucléoprotéines : d'origines différentes : étude par la diffusion centrale des rayons X.* Note (*) de M. **Anatole Nicolaieff**, Mme **Alice Mazen-Knobloch**, MM. **Roger Vendrely** et **Vittorio Luzzati**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Depuis longtemps on a l'habitude de classer les désoxyribonucléoprotéines, selon leur composition chimique, en deux catégories distinctes : nucléoprotamines (DNP) et nucléohistones (DNH) ([1]). Cette classification a été récemment confirmée par Knobloch, Matsudaira et Vendrely ([2]), ([3]) : ces chercheurs ont en outre montré que la nucléoprotéine extraite du sperme de brochet a une composition chimique intermédiaire entre DNP et DNH.

Par ailleurs Luzzati et Nicolaieff ([4]) ont récemment montré, par une étude de diffusion centrale des rayons X, que la structure des gels aqueux de DNP extraite de sperme de truite est très différente de celle des gels de DNH extraite d'érythrocytes de poulet.

Nous nous sommes proposés d'étudier au moyen de cette dernière technique des gels aqueux de plusieurs nucléoprotéines, provenant de noyaux somatiques et de spermatozoïdes de diverses espèces animales, dont la composition chimique avait été étudiée par Vendrely et collaborateurs ([2]), ([3]), ([5]).

Les nucléoprotéines ont été extraites à concentration saline élevée ([6]). Les gels ont été préparés et examinés selon la technique expérimentale indiquée dans une Note précédente ([4]) : les concentrations, toutefois, n'ont pas été déterminées avec une grande précision. Avec chaque échantillon de nucléoprotéine nous avons préparé plusieurs gels, à des concentrations différentes : dans trois cas, toutefois, la quantité de produit étant trop faible nous nous sommes bornés à examiner un seul échantillon. Les conditions expérimentales et les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

Les diagrammes de diffraction sont dans tous les cas très semblables soit à ceux de la DNP *de sperme de truite, soit à ceux de la* DNH *d'érythrocytes de poulet* ([4]).

On peut ainsi classer ces nucléoprotéines d'après la structure des gels aqueux. D'une manière générale celles provenant des noyaux somatiques (érythrocytes de poulet, de truite, noyaux de foie, de rein et de thymus de veau) forment des gels ayant une structure de DNH. Par contre les échantillons provenant de spermes présentent une structure variable : dans la plupart des cas une structure de DNP (sperme de truite, de saumon, de brochet), mais aussi, dans un cas (sperme de carpe), une structure de DNH.

Ces résultats sont en accord avec les données chimiques ([2]), ([3]), à l'excep-

tion toutefois de la nucléoprotéine de sperme de brochet qui a, d'une part, une composition intermédiaire entre DNP et DNH, et qui forme d'autre part des gels aqueux ayant une structure de DNP.

Origine de la nucléoprotéine.	Concentrations %.	Type de structure (⁴).
Sperme de truite	*Voir* (⁵)	DNP
» saumon........	9, 23, 48, 54	»
» brochet........	15, 25, 35, 44	»
» carpe..........	22, 35, 40, 51	DNH, formes ω, ψ
Érythrocyte de poulet.....	*Voir* (⁵)	» » ω, ψ, χ
Foie de veau.............	37	» » ω
Rein de veau.............	40	» » ω
Thymus de veau..........	42, 54	» » ψ
Érythrocyte de truite	30	» » ω

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) E. CHARGAFF, dans E. CHARGAFF et J. N. DAVIDSON, *The Nucleic Acids*, Acad. Press, New York, 1955.

(2) A. KNOBLOCH, H. MATSUDAIRA et R. VENDRELY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2980.

(3) A. KNOBLOCH, H. MATSUDAIRA et R. VENDRELY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2679.

(4) V. LUZZATI et A. NICOLAIEFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1426.

(5) R. VENDRELY, *Arch. der Julius Klaus. Stiftung für Vererbungsforschung, Sozialanthropologie und Rassenhygiene*, 32, 1957, p. 538.

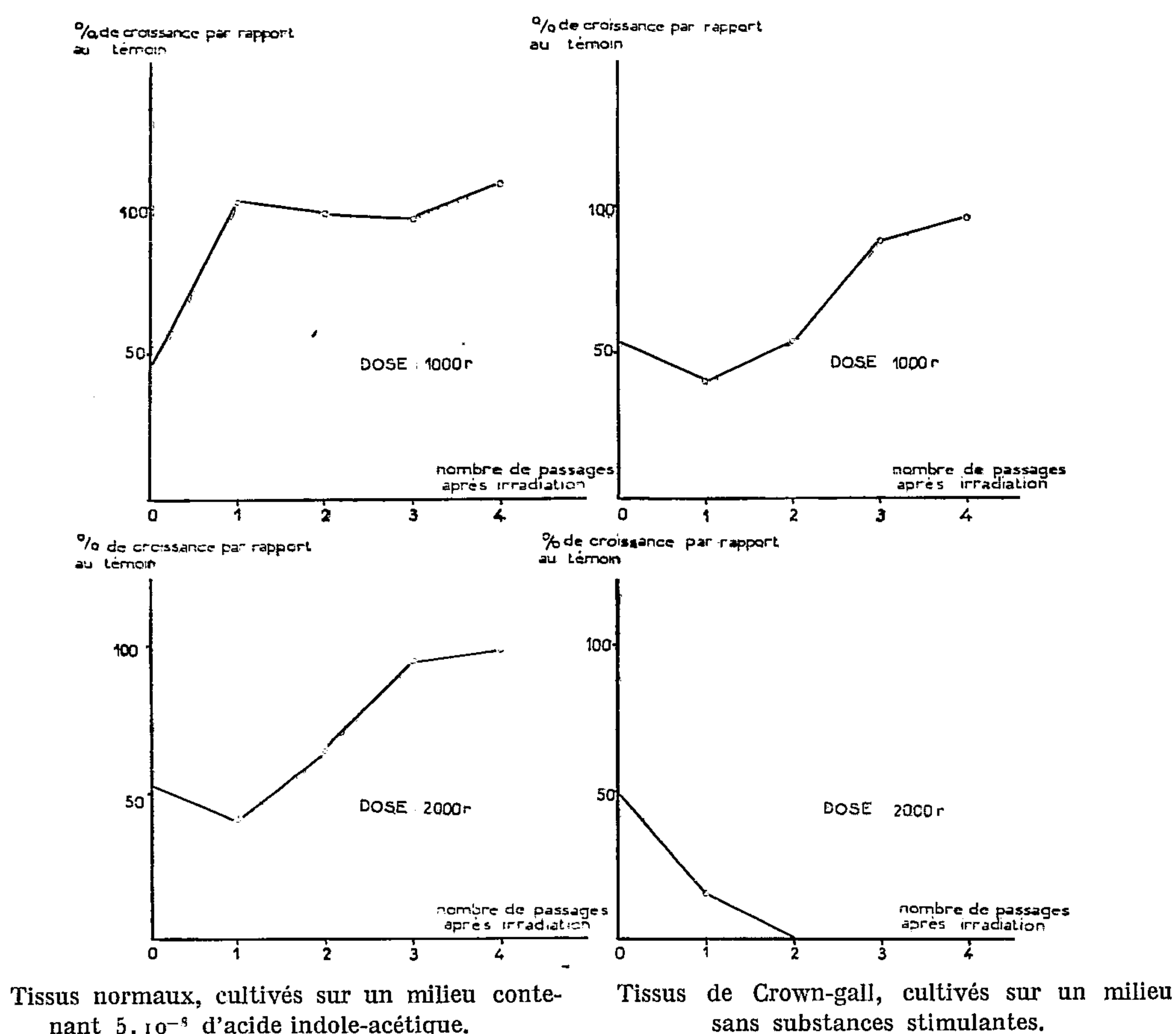
(6) R. VENDRELY, A. MAZEN-KNOBLOCH, C. VENDRELY et H. MATSUDAIRA, *Exp. Cell. Res.* (sous presse).

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Étude comparative des radiosensibilités de tissus normaux et de tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés* in vitro. Note de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Si l'on fait agir des rayons X sur des tissus normaux et des tissus de Crown-gall de Scorsonère on constate que leur croissance est inhibée. Cette inhibition est plus durable dans le cas des tissus de Crown-gall que dans celui des tissus normaux; ils manifestent donc une plus grande radiosensibilité.

On admet que les cellules cancéreuses des animaux ont souvent une radiosensibilité plus marquée que les cellules normales correspondantes.



Tissus normaux, cultivés sur un milieu contenant 5.10⁻⁹ d'acide indole-acétique.

Tissus de Crown-gall, cultivés sur un milieu sans substances stimulantes.

Évolution de l'accroissement de colonies tissulaires de Scorsonère ayant été soumises aux rayons X.

Après avoir été irradiées les colonies furent transférées dans des milieux neufs et leur accroissement apprécié pendant quatre passages.

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette particularité existe également dans le cas des cellules végétales. Nos expériences ont porté sur une souche de tissus normaux provenant d'une racine de Scorsonère et sur une

souche de tissus de Crown-gall isolée par Gautheret à partir d'un Crown-gall produit par un fragment de racine.

Des colonies âgées d'un mois furent soumises à deux doses de rayons X, 1 000 et 2 000 r. Les caractéristiques du tube d'émission étaient les suivantes : tension de 180 kV, intensité de 10 mA; ce tube était muni d'un filtre en aluminium de 2 mm d'épaisseur.

Aussitôt après l'irradiation les colonies étaient pesées puis transférées sur un milieu neuf et leur accroissement évalué 15 jours plus tard. Cette détermination établit que l'irradiation avait réduit de 50 % l'accroissement des tissus quelle que soit leur nature.

Les colonies furent alors repiquées à plusieurs reprises; dans le cas des tissus normaux, ces repiquages furent réalisés sur un milieu contenant 5.10^{-8} d'acide indole-acétique. Dans le cas des tissus de Crown-gall, nous avons adopté, soit le même milieu, soit un milieu gélosé dépourvu de substance stimulante.

Les résultats fournis par cette expérience sont réunis dans les graphiques ci-joints. Leur examen permet de constater une différence de radiosensibilité des deux souches. C'est ainsi que si l'on considère le cas de tissus ayant reçu une dose de rayons X de l'ordre de 1 000 r, on constate que l'inhibition cesse dès le premier passage suivant l'irradiation s'il s'agit de tissus normaux, tandis qu'elle persiste pendant trois passages s'il s'agit de tissus de Crown-gall.

La différence est encore plus nette lorsque les colonies ont subi l'action d'une dose de rayons X de l'ordre de 2 000 r. L'inhibition de la prolifération des tissus normaux est durable, mais elle s'atténue progressivement et cesse au cours du quatrième passage, tandis que les tissus de Crown-gall sont définitivement lésés par l'irradiation et meurent après le second repiquage. La présence d'acide indole-acétique dans le milieu n'a pas modifié sensiblement le comportement des tissus de Crown-gall.

En conclusion, ces premiers résultats nous permettent de penser que les tissus de Crown-gall de Scorsonère sont plus sensibles à l'action des rayons X que les tissus normaux correspondants.

BACTÉRIOLOGIE. — *État de l'asparaginase du sol.*
Note (*) de M. **Marc Mouraret**, présentée par M. Raoul Combes.

Il résulte de l'étude de la fixation et de l'élution de l'asparaginase dans les sols que cette enzyme ne se trouve pas dans les sols sous forme adsorbée, mais qu'elle est liée très vraisemblablement à des structures intracellulaires.

J. P. Conrad [1] a montré que l'uréase de soja peut être fixée par le sol, dans lequel elle est détruite en quelques jours. E. Hofmann et A. Seegerer [2] signalent l'aptitude du sol à adsorber la saccharase de levure et indiquent que cette enzyme adsorbée est stable à la dessiccation.

D'après ces auteurs les transformations de matière qui se produisent dans le sol seraient dues pour une grande part à l'action d'enzymes adsorbées. Cependant, pour que ceci puisse être établi avec certitude, il semble nécessaire qu'ait été obtenue l'élution de ces enzymes; or cet important critère fait défaut dans ces deux études.

Dans l'étude que nous rapportons ici, l'asparaginase contenue dans divers sols et l'asparaginase de levure adsorbée expérimentalement dans ces sols ont été comparées quant à leur stabilité et leur aptitude à être éluées.

Tableau I.

M,	sol	de marais, très organique, immergé une partie de l'année, pH 4,6
J,	»	de jardin en terrasse, périodiquement fumé, pH 5,6
L,	»	latéritique sous prairie, pH 5,4
R,	»	de rizière sur alluvions, pH 5,3
F,	»	sous forêt de pin, très organique pH 5,3

1. *Méthode.* — L'adsorption de l'asparaginase de levure est obtenue par filtration d'une solution purifiée de cette enzyme, à travers le sol placé sur un filtre de Buchner. Cette solution, qui ne donne aucun trouble par acidification ou chauffage à 100° pendant 30 mn, se comporte comme l'asparaginase du sol en n'hydrolysant que la fonction amide de l'asparagine.

L'élution de l'enzyme est ensuite réalisée en lessivant le sol par deux solutions successives. La première de ces solutions est un tampon acide borique-ammoniaque de pH 8,2 et de concentration 0,4 M, qui contient 2 % d'asparagine; la deuxième renferme seulement 2 % d'asparagine.

L'ensemble de ces opérations d'adsorption et d'élution constitue le traitement A. Ces opérations ont été répétées de manière identique dans une série parallèle où la solution d'asparaginase avait été préalablement portée pendant 30 mn à 100° pour détruire l'enzyme; cette série constitue le traitement T.

L'asparaginase est mesurée, dans le sol et les solutions, par la quantité d'ammoniac que cette enzyme libère en hydrolysant l'asparagine à pH 8,2, en 5 h et à 49°.

Les sols employés sont brièvement décrits au tableau I, ils proviennent des environs plus ou moins proches de Tananarive.

2. *Résultats.* — Ils sont rapportés au tableau II :

TABLEAU II.

Désignation du sol...	M.		J.		L.		R.		F.	
Sol non traité........	0,58.		1,08.		1,34.		0,53.		3,56.	
Traitement..........	A.	T.	A.	T.	A.	T.	A.	T.	A.	T.
a. Sol traité par la solution enzymatique.........	1,78	0,58	5,65	1,07	3,38	1,36	3,93	0,50	5,43	3,59
b. Sol traité par la solution enzymatique puis séché................	0,59	0,54	1,10	1,08	1,32	1,34	0,50	0,52	3,27	3,28
c. Sol traité par la solution enzymatique puis soumis à l'élution.......	1,27	0,55	2,91	0,91	1,83	1,24	3,10	0,54	4,50	3,57
e. Solutions ayant élué l'enzyme................	1,05		2,59		2,51		1,30		3,72	
f. Asparaginase fixée par le sol : aA-aT.........	1,20		4,58		2,02		3,43		1,84	
r. Asparaginase résiduelle après élution : cA-cT.	0,72		2,00		0,59		2,56		0,93	
d. Diminution d'activité dans le sol après élution : f-r............	0,48		2,58		1,43		0,87		0,91	
Asparaginase éluée en % de l'asparaginase adsorbée : $\frac{d}{f} \times 100$................	40		57		66		26		50	

Adsorption, élution et stabilité à la dessiccation de l'asparaginase dans les sols. — Les résultats sont exprimés en milligrammes d'ammoniac provenant de l'hydrolyse enzymatique de l'asparagine; ils sont rapportés à 5 g de sol séché à l'air ou au volume de solution enzymatique correspondant au traitement du même poids de terre.

De l'examen du tableau il ressort que :

1° tous les sols ont fixé l'asparaginase. On doit noter que cette fixation est totale : les déterminations effectuées sur les solutions enzymatiques ayant filtré à travers le sol ont établi qu'elles ne contenaient plus d'asparaginase;

2° l'asparaginase de levure adsorbée dans le sol a pu être éluée en proportion très appréciable, alors que dans le traitement T aucune élution d'asparaginase n'a pu être obtenue (résultat non figuré au tableau);

3° le séchage rapide du sol après adsorption a pour effet de détruire la totalité de l'asparaginase adsorbée expérimentalement, tandis que l'enzyme préexistant dans le sol n'a pas été affectée ou ne l'a été que faiblement;

4° la comparaison des résultats rapportés aux lignes *e* et *d* montre que

l'activité de l'asparaginase adsorbée est plus faible que celle de l'asparaginase correspondante en solution. Ce fait ne résulte pas d'une modification du pH optimum d'action : il a été établi que ce dernier n'était pas affecté par l'adsorption.

3. *Conclusion.* — Bien que l'élution de l'asparaginase de levure adsorbée dans le sol ne soit pas complète, elle est toujours importante, par contre l'asparaginase du sol n'a jamais pu être éluée même en très faible quantité, ce qui permet de conclure que l'asparaginase existant dans le sol ne s'y trouve pas sous forme adsorbée mais très vraisemblablement liée aux structures intracellulaires.

La dessiccation du sol a provoqué la destruction de l'asparaginase adsorbée. Ceci explique que dans les échantillons de sol, utilisés après séchage à l'air, on n'ait pas décelé d'asparaginase adsorbée, et d'autre part que cette enzyme ne s'accumule pas à l'état adsorbé dans le sol, car dans les conditions naturelles celui-ci est soumis, surtout en zone superficielle, à des alternances d'humectation et de dessiccation.

(*) Séance du 4 mai 1959.
(1) J. P. Conrad, *Soil Science*, 50, 1940, p. 119.
(2) E. Hofmann et A. Seegerer, *Die Naturwissenschaften*, 38, 1951, p. 141.

(*Laboratoire de Microbiologie du sol,*
Institut de Recherches scientifiques de Madagascar.)

HÉMATOLOGIE. — *Variations du volume des hématies dans des solutions de divers électrolytes. Iso-osmoticité et iso-tonicité.* Note (*) de M. **Jean Philippot**, Mlle **Geneviève Bosc** et M. **Christian Bénézech**, présentée par M. Léon Binet.

Des solutions d'électrolytes « iso-osmotiques », c'est-à-dire ayant un abaissement cryoscopique égal à celui du plasma ne sont pas nécessairement « iso-toniques ». En particulier, les solutions iso-osmotiques de sulfates alcalins sont hypertoniques pour les hématies. L'explication fait appel aux échanges ioniques et à la loi de Van t'Hoff.

Le comportement osmotique des hématies a fait l'objet de travaux divers [Ponder (1), Lucke et Mc Cutcheon (2), Guest et Wing (3), Ege (4), Bénézech (5), Harris (6)]. Selon les conditions expérimentales utilisées, on peut mettre en évidence dans l'étude des échanges globulaires :

a. des phénomènes *purement osmotiques*, c'est-à-dire ne comportant que des mouvements de solvant, auxquels la loi de Van t'Hoff plus ou moins modifiée est applicable;

b. des phénomènes de *diffusion* se produisant sous l'influence des gradients de concentration;

c. des transferts *actifs* faisant intervenir le métabolisme cellulaire ou celui de la membrane.

L'interférence de ces faits rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux.

L'objet de ce travail consiste à aborder le problème sous l'angle suivant : Quel est le comportement des hématies dans des solutions de tonicité variable, et cela pour une série d'électrolytes utilisés à concentrations équivalentes osmotiquement.

S'il s'agit d'un phénomène osmotique, les modifications de volume des hématies doivent être toujours les mêmes. S'il n'en est pas ainsi, c'est-à-dire si la nature de l'électrolyte intervient, on ne peut parler de phénomène exclusivement osmotique.

Pour chacun des électrolytes utilisés on a établi la courbe de variation de l'abaissement cryoscopique en fonction de la concentration afin d'établir les correspondances osmotiques.

L'expérimentation consiste à déterminer les variations de volume d'hématies de cheval placées dans des solutions de tonicité variable (Δ variant de $-0^{\circ},4$ à $-1^{\circ},5$). Si l'on représente le volume globulaire (V) en fonction de la tonicité extérieure (p), on obtient une courbe d'allure hyperbolique (*fig.* 1).

Afin de préciser cette courbe, on a représenté sur la figure 2, pour chacun des électrolytes utilisés, la variation relative de volume par rapport au témoin $(V - V_0)/V_0 = \Delta V/V_0$ en fonction de l'inverse de la tonicité exté-

rieure $1/p$. Une telle représentation fournit un faisceau de droites qu'on peut représenter par

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{a}{p} - b, \tag{1}$$

a et b étant des paramètres.

Les paramètres a et b correspondant aux électrolytes étudiés sont tels que b est constant, a est variable pour chaque anion.

De la relation (1) on déduit

$$V = V_0(1 - b) + \frac{a V_0}{p}, \tag{2}$$

expression qui représente une famille d'hyperboles dont l'asymptote horizontale d'ordonnée $V_0(1 - b)$ représente la valeur que prendrait le

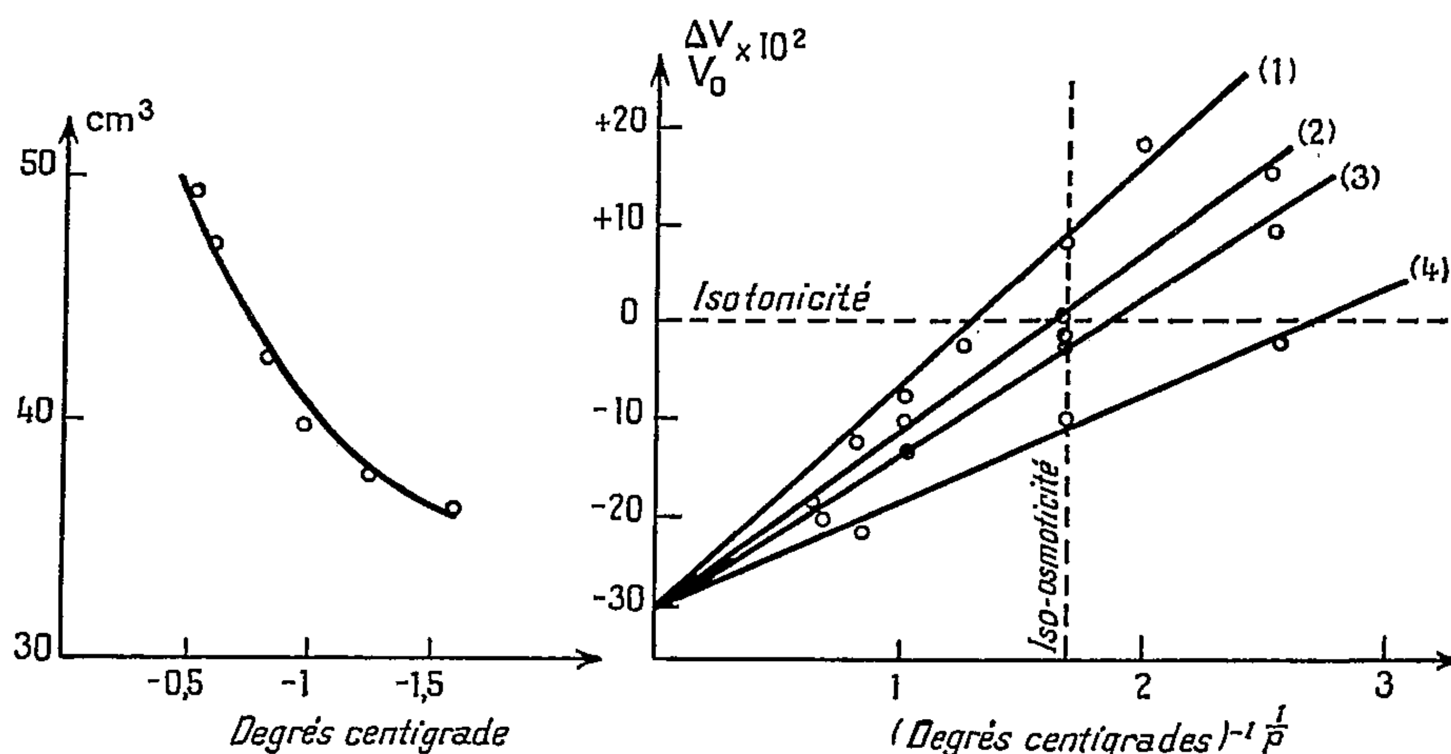


Fig. 1. — Variation du volume globulaire en fonction de l'abaissement cryoscopique de la solution extérieure (NaCl). Abscisses : Pression osmotique extérieure (exprimée en abaissement cryoscopique). Ordonnées : Volume globulaire (en millilitres pour 100 ml de sang).

Fig. 2. — Variation de l'abaissement relatif du volume globulaire en fonction de l'inverse de la pression osmotique extérieure.
Courbe 1 : Solution de KPO_4H_2.
» 2 : Solutions de NaCl, KCl, LiCl.
» 3 : » $NaNO_3$, KNO_3.
» 4 : » Na_2SO_4, K_2SO_4.

volume globulaire pour une pression osmotique extérieure infiniment grande (c'est-à-dire impossible à atteindre expérimentalement). La quantité bV_0 représente la fraction du volume globulaire, mobilisable sous l'action des forces osmotiques très élevées.

La relation (2) représente en fait la loi de Van t'Hoff appliquée, non au volume total de l'hématie mais à ce volume diminué de la valeur limite au-dessous de laquelle on ne peut aller, quelle que soit la pression extérieure réalisée.

Par ailleurs, le fait que le paramètre a dépend de l'électrolyte utilisé exclut la seule intervention d'un phénomène osmotique, qui, par contre, suffit à rendre compte des faits lorsque la pression osmotique extérieure est élevée.

Iso-tonicité. Iso-osmoticité. — Les résultats précédents montrent que des solutions de différents électrolytes ayant même abaissement cryoscopique (donc *iso-osmotiques*) n'ont pas le même effet sur le volume globulaire, donc ne sont pas *isotoniques*. Ainsi les solutions de Na_2SO_4 ou K_2SO_4 avec un $\Delta = -0^o,56$ entraînent une contraction globulaire de l'ordre de 10 %, ce qui montre l'insuffisance d'un mécanisme exclusivement osmotique. On doit alors admettre l'intervention d'échanges ioniques qui se superposent aux transferts de solvants. On peut montrer que les ions Cl^- apparaissent dans la solution extra-globulaire de sulfate, ce qui suppose la pénétration d'ions SO_4^{--} pour le maintien de l'équilibre électrique. Une telle substitution correspondant à l'entrée d'*une* particule SO_4^{--} pour la sortie de *deux* particules monovalentes cause une diminution du nombre total de particules intra-globulaires, donc une diminution du volume globulaire (loi de Van t'Hoff).

Ainsi, la contraction globulaire observée avec une solution iso-osmotique de Na_2SO_4 et K_2SO_4 est, en dernière analyse, le résultat d'abord d'un échange ionique (phénomène de diffusion) entraînant secondairement une compensation osmotique.

Les deux mécanismes permettent ainsi une explication satisfaisante des faits.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) E. Ponder, *J. Gen. Physiol.*, 33, 1950, p. 177.
(2) B. Lucke et M. Mc Cutcheon, *Physiol. Rev.*, 12, 1932, p. 68.
(3) G. M. Guest et M. Wing, *J. Clin. Invest.*, 21, 1942, p. 257.
(4) R. Ege, *Biochem. Z.*, 130, 1922, p. 99, 116, 132 et 166.
(5) C. Bénézech, Rapport au IIIe Congrès Médical International d'Évian, Expansion Scientifique Française, 1951.
(6) E. J. Harris, *Transport and Accumulation in Biological systems*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1956.

(*Laboratoire de Physique biologique, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

IMMUNOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur l'immunisation contre la peste bovine à l'aide du virus de la maladie de Carré.* Note de

MM. **Paul Mornet, Pierre Goret, Yves Gilbert** et **Yves Goueffon**, présentée par M. Clément Bressou.

La confirmation du pouvoir immunisant du virus de Carré à l'égard de la peste bovine est apportée. Les résultats des recherches concernant la qualité immunisante du virus lyophilisé (rate ou cerveau) ou avianisé, sont indiqués. Ils ont une valeur indiscutable, compte tenu du nombre de bovins employés et de leur parfaite réceptivité au virus pestique d'épreuve.

Nous avons montré dans des Notes antérieures (1), (2), (3), la parenté immunologique existant entre la maladie de Carré et la peste bovine, confirmée par des expériences d'immunité croisée.

Les résultats positifs acquis portant sur l'immunisation du furet contre la maladie de Carré par le virus bovipestique sont d'ores et déjà valables, étant donné d'une part la sensibilité totale du furet à la première affection et le nombre important de sujets utilisés, d'autre part la démonstration récente de la neutralisation spécifique du virus de la maladie de Carré par le sérum antibovipestique (4).

Si la valeur de l'immunisation des bovins contre la peste bovine par le virus de Carré (frais) n'est également pas contestable, la faiblesse numérique de l'effectif expérimental demandait qu'une confirmation plus étendue soit recherchée. Au surplus, il était intéressant, du point de vue pratique, de mettre en évidence, la valeur du virus de Carré lyophilisé et d'orienter la posologie.

C'est le résultat de ces recherches que nous développons aujourd'hui.

Matériel. — *Virus-vaccin.* — Il est constitué comme dans nos essais antérieurs par de la rate ou du cerveau, lyophilisés, de furet infecté et par un broyat, lyophilisé, de membrane chorio-allantoïdiennes d'œufs embryonnés, infectés de virus de Carré avianisé (1 g broyat = une dose immunisante pour le chien).

Veaux. — Le lot est composé exclusivement d'animaux originaires de Kindia (Guinée), région n'ayant jamais connu d'enzootie pestique. *Nous insistons sur le choix de sujets pleinement réceptifs à la peste bovine*, la valeur des résultats étant essentiellement fonction de cette sensibilité.

Ceci est d'autant plus fondé que R. D. Brown a démontré (5) que le « souvenir » d'une infection pestique antérieure, fût-elle vaccinale (par virus modifié), se maintient pendant de longues années et se traduit par la présence d'un taux appréciable d'anticorps dans le sérum des animaux.

Virus d'épreuve. — Il est le même que celui utilisé au cours des expériences précédentes : souche hautement virulente, isolée au Sénégal en 1957. Il est injecté à la dose de 10 ml, sous forme d'une suspension à 30 % de

rate et ganglions dans du sang, par voie sous-cutanée, représentant approximativement 200 000 d. m. m.

Méthodes. — Trente-deux veaux sont répartis en huit groupes de quatre animaux.

Quatre groupes (*a*, *b*, *c*, *d*) reçoivent, par voie intramusculaire, une suspension lyophilisée de rate de furet, respectivement à la dose de 900, 150, 15 et 1,5 mg.

Le groupe (*e*) reçoit, par la même voie, 1,5 g de suspension lyophilisée de cerveau de furet.

Trois groupes (*f*, *g*, *h*) reçoivent, par la même voie, respectivement 10, 1 et 0,1 g de virus avianisé.

Aucun des animaux ne présente la moindre réaction générale, thermique ou locale.

Vingt-deux jours plus tard, ces trente-deux animaux, plus deux témoins, subissent l'inoculation d'épreuve.

Résultats. — Ils sont présentés dans le tableau suivant :

Groupe.	Virus Carré.		Nombre de bovins inoculés avec virus Carré.	Épreuve (virus peste bovine).	
	Nature.	Dose (mg).		Réagissants.	Non réagissants.
a.........	Rate-furet	900	4	0	4
b.........	»	150	4	2	2
c.........	»	15	4	2	2
d.........	»	1,5	4	4	0
e.........	Cerveau-furet	1 500	4	0	4
f.........	Avianisé	10 000	4	2	2
g.........	»	1 000	4	2	2
h.........	»	100	4	4	0
i.........	Témoins	0	0	2	0

Il apparaît, à la lecture de ce tableau, que le virus Carré/rate immunise, à la dose de 900 mg, tous les sujets; aux doses de 150 et 15 mg, la moitié des animaux. Mais il n'en protège aucun à la dose de 1,5 mg.

Le virus Carré/cerveau, à la dose de 1500 mg, immunise les quatre animaux du groupe. Ce résultat confirme le précédent, mais la dose unique utilisée est évidemment très élevée.

Négligeant donc ce résultat, nous constatons que, lors d'immunisation au moyen du virus rate, il existe un rapport certain entre la valeur de l'immunité et la dose. Il reste à préciser cependant la dose minima immunisante qui se situe entre 900 et 150 mg.

En ce qui concerne le virus avianisé, le pouvoir immunigène est nettement inférieur à celui de la rate et du cerveau, puisqu'il faut 1 ou 10 g de virus pour n'immuniser que deux sujets sur quatre, résultat obtenu avec 150 ou même 15 mg de rate.

Si la valeur de l'immunité conférée apparaît être fonction de la dose de

virus inoculé, il est à souligner néanmoins le fait, en apparence paradoxal, que l'immunité obtenue respectivement avec 15 et 150 mg de virus/rate et avec 1 ou 10 g de virus avianisé est du même ordre.

Nous insistons sur la sévérité de l'inoculation d'épreuve, et partant la solidité de l'immunité conférée aux non réagissants.

Il restera à déterminer si elle est durable. Cette connaissance de la durée de l'immunité permettra de déterminer partiellement sa nature et d'orienter les recherches pour élucider le mécanisme de son installation.

En conclusion, l'immunisation croisée entre le virus de Carré et la peste bovine est confirmée sans ambiguïté. Les recherches ultérieures indiqueront si à l'intérêt spéculatif du fait constaté peut s'ajouter un intérêt pratique, fonction de l'innocuité totale du procédé dont la rentabilité, sous sa forme actuelle, demeure d'ailleurs douteuse.

(1) P. GORET, P. MORNET, Y. GILBERT et CH. PILET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2564.
(2) P. GORET, P. MORNET, Y. GILBERT et CH. PILET, *Bull. Acad. Vét. Fr.*, 31, 1958, p. 163.
(3) P. GORET, P. MORNET, Y. GILBERT et CH. PILET, *Bull. Off. int. Epiz.*, 49, 1958, p. 501,
(4) P. GORET, J. FONTAINE, C. MACKOWIAK et CH. PILET, *Comptes rendus*, 248, 1959. p. 2143.
(5) R. D. BROWN, *East Afr. vet. Res. Organiz. Ann. Rep.*, 1955-1956, p. 60.

(*Laboratoire Central de l'Élevage à Dakar et Laboratoire de Bactériologie, École Vétérinaire d'Alfort.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immunochimique des protéines perchlorosolubles de certains sérums pathologiques.* Note (*) de Mlle **Christiane de Vaux Saint-Cyr**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse immunoélectrophorétique des extraits perchloriques de certains sérums pathologiques a montré qu'ils renferment des protéines sériques normalement insolubles comme l'albumine et les γ-globulines.

L'augmentation des séromucoïdes perchlorosolubles a été signalée depuis longtemps dans un certain nombre d'affections et dans les cas de cancers en particulier [1]. L'électrophorèse sur papier, après coloration par la réaction acide périodique/réactif de Schiff, permet de voir l'augmentation des fractions MP_1, MP_2, MP_3 de Winzler [2], mais pas d'identifier exactement les protéines responsables de cette augmentation.

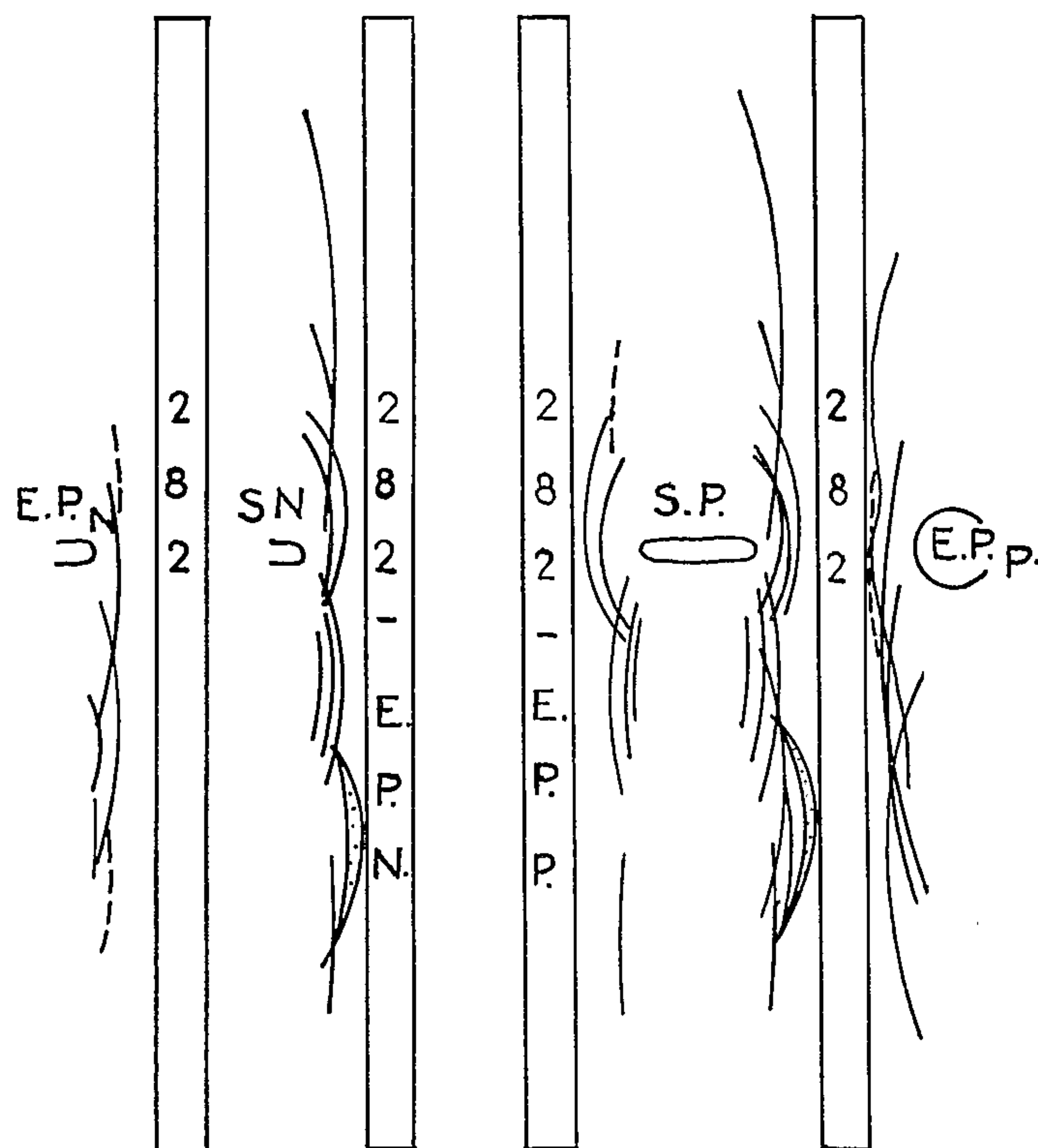
Il nous a paru intéressant d'appliquer la méthode de l'analyse immunoélectrophorétique sur gélose aux protéines perchlorosolubles obtenues à partir de certains sérums pathologiques afin de les comparer à celles du sérum humain normal (S. H. N.).

L'étude a porté, jusqu'à présent, sur dix sérums de malades atteints de cancer pulmonaire, un sérum de leucémique, un sérum de purpura et un sérum de tuberculose rénale. Les extraits perchloriques (E. P.) ont été obtenus dans les conditions décrites précédemment pour les extraits de sérum humain normal [3] et les immunoélectrophorèses faites suivant la méthode de Grabar et Williams [4]. Une comparaison avec l'E. P. du S. H. N. permet de voir l'augmentation du nombre de traits de précipitation et de leur importance. Un dosage, soit pondéral, soit par la méthode au biuret indique qu'il y a au moins quatre fois plus de protéines dans un E. P. pathologique que dans un E. P. normal, les deux extraits étant préparés et concentrés exactement dans les mêmes conditions.

Pour tenter d'identifier les protéines présentes dans les extraits normaux et pathologiques, le sérum de mulet anti-sérum humain normal a été absorbé successivement par un E. P. normal (282-EPN) et par un des E. P. pathologiques (282-EPP). La figure reproduit le résultat des immunoélectrophorèses des sérums révélés par les immunsérums absorbés. Lorsque le S. H. N. est révélé par le 282-EPN, il disparaît sur le diagramme, les traits de précipitation correspondant à la β-macroglobuline, à une des β_1 qui serait la fraction MP_3 de Winzler [2], celui de l'α_1 principale et celui du séromucoïde acide. Les deux traits les plus extérieurs des α_2 et l'albumine sont très légèrement diminués.

Lorsque le S. H. N. et le sérum pathologique correspondant au EP_P sont révélés par le 282-EP_P, il ne reste plus sur le diagramme qu'un très petit nombre de traits de précipitation : ceux de deux des β_1 et celui des lipoprotéines qui n'ont pas été touchés; par contre, ceux de la β_2 A-globuline et les α_2-globulines sont sensiblement diminués bien que nettement

visibles. Donc l'EP_P contient en plus du séromucoïde acide et des fractions présentes dans l'E. P. N. (celles-ci probablement très augmentées) une certaine quantité des protéines qui ne sont pas normalement solubles dans l'acide perchlorique. Ainsi, suivant les sérums pathologiques, on y trouve une partie des γ-globulines, de la $\beta_2 A$ et une des β_1-globulines, des α_2 et α_1-globulines et l'albumine, en proportion variable mais toujours importante.



Immunoélectrophorèse d'un extrait perchlorique normal (E. P. N.), d'un sérum normal (S. N.) révélé par le 282-EPN d'un sérum pathologique (S. P.) révélé par le 282 et le 282-EP_P et d'un extrait perchlorique pathologique EP_P.

L'albumine du S. H. N. et l'albumine cristallisée ne sont que très faiblement solubles dans l'acide perchlorique. Un échantillon d'albumine cristallisée traitée par l'acide perchlorique dans les mêmes conditions ne donne avec l'immunsérum qu'un trait de précipitation à peine perceptible.

Nous poursuivons ce travail pour tenter de déterminer les raisons des variations de solubilité de certaines protéines des sérums pathologiques et en particulier de l'albumine dans l'acide perchlorique.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) G. BISERTE, *Les glycoprotéides du sérum sanguin et de l'urine*; *exploration et signification physio-pathologique*, Maurice Declume, Lons-le-Saulnier, 1957.

(2) R. J. WINZLER, A. W. DEVOR, J. W. MEHL et J. M. SMYTH, *J. Clin. Invest.*, 27, 1948, p. 609-617.

(3) CH. DE VAUX SAINT-CYR, J. COURCON et P. GRABAR, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 571.

(4) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *J. Immunol.*, 74, 1955, p. 158.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur.*)

PATHOLOGIE DES ABEILLES. — *Observations au sujet de l'action du Fluor sur les abeilles.* Note (*) de MM. **Constantin Toumanoff** et **Théodore Jachimowicz**, présentée par M. Émile Roubaud.

Les expériences réalisées par les auteurs sur des abeilles placées dans les conditions normales de la ruche ne leur permettent pas d'affirmer une action toxique appréciable du fluor, lorsque ce produit leur est donné par ingestion directe de fluorure de sodium en milieu sucré.

Une mortalité anormale des abeilles adultes, surtout des butineuses, peut être observée dans les régions d'usines à aluminium, principalement au printemps, mais aussi parfois en d'autres saisons de l'année.

Les causes de cette mortalité peuvent être multiples et la plupart des faits connus dans ce domaine sont exposés dans un travail d'ensemble sur la pathologie des abeilles publié par l'un de nous ([1]).

Un certain nombre d'auteurs incriminent les émanations fluorées des usines comme constituant la cause principale des pertes d'abeilles adultes survenant parfois dans les ruchers se trouvant à proximité d'usines dégageant du fluor.

Cette question de la toxicité des émanations fluorées sur les abeilles apparaît ainsi d'une grande actualité.

Les expériences concernant l'effet du fluor sur les abeilles qui ont été relatées, jusqu'ici, par différents expérimentateurs, ont été faites sur des abeilles isolées des ruches, donc privées de leur milieu naturel ([2]), ([3]).

Nous avons constaté antérieurement qu'en Autriche, à Ranshofen, dans de nombreux ruchers situés près d'une usine à aluminium, aucune mortalité d'abeilles due au fluor n'a été enregistrée ([4]).

Il nous a paru intéressant ainsi d'effectuer quelques essais touchant l'action sur les abeilles placées dans les conditions normales des ruches, d'un produit fluoré particulièrement soluble, le fluorure de sodium, donné en ingestion.

Les expériences ont été effectuées en Autriche, dans le jardin d'essai de l'École d'Horticulture de Schönbrunn, richement pourvu en fleurs.

Elles ont porté sur des colonies vigoureuses logées dans des ruchettes à huit cadres qui contenaient, à vue d'œil, de 30 à 40 000 abeilles.

Les colonies reçurent des solutions de sirop de sucre : 1540 g de sucre + 1540 g d'eau, soit 3 080 g de sirop (2 500 ml).

Chaque solution sucrée fut additionnée de NaF dissous dont voici les proportions :

n° 1 : 0,2717 g NaF = 0,20 g fluor (1 : 5 000);
n° 2 : 0,0678 g NaF = 0,95 g fluor (1 : 20 000);

n° 3 : 0,0136 g NaF = 0,61 g fluor (1 : 100 000);
n° 5 : 0,616 g de sublimate (20 % fluor = 0,120 g fluor);
n° 6 : témoin.

Le nourrissement des abeilles a été effectué à partir du mois de juin (13 juin). Le mauvais temps, dans la région de Vienne, étant manifeste au début de l'été, de fortes pluies ont été observées les 22, 24 et 28 juin.

Trois nourrissements ont été faits et l'expérience fut arrêtée le 2 juillet.

Les résultats obtenus pour une série d'essais sont exprimés par les chiffres ci-dessous :

Nombre d'abeilles mortes.

Date.	Colonies. 1.	2.	3.	5.	6.
13 *juin*	*Premier nourrissement*				
14 juin	80(+)	6	0	35	7
15 »	47	8	3	22	10
16 »	6	2	1	16	5
17 »	5	4	1	5	2
18 »	2	0	3	1	0
19 »	1	0	2	1	1
20 »	1	0	2	0	5
20 *juin*	*Deuxième nourrissement*				
21 juin	10	2	1	11	5
22 »	15 (*)	5	4	11	1
23 »	39 (*)	2	1	2	0
24 »	8 (*)	4	1	0	0
25 »	37 (*)	3	0	2	2
26 »	22 (*)	1	0	0	2
27 »	20 (*)	0	0	2	0
27 *juin*	*Troisième nourrissement*				
28 juin	49 (*)	0	4	5	0
29 »	91 (*)	7	1	9	3
30 »	7 (*)	3	1	5	0
1er juillet	3	0	1	0	2
2 »	0	0	0	0	0

(*) Excréments jaunes observés.

Pendant les semaines suivantes, les colonies 1, 2 et 3 ont montré un certain affaiblissement jusqu'au mois d'août, puis ont repris un développement normal. Les colonies 5 et 6 se sont développées normalement.

On peut déduire ainsi qu'après l'addition au sirop du fluorure de sodium, à raison de 1 : 5 000, une mortalité fut observée, dans les journées qui suivirent; mais elle n'était que peu importante, en tenant compte du peuplement des colonies en expériences.

Les sirops avec addition de fluorure de sodium à raison de 1 : 20 000 et 1 : 100 000 n'ont eu aucun effet.

Une mortalité extrêmement faible et pratiquement négligeable a été enregistrée avec le sirop de sucre contenant des sublimats en poudre provenant des lanternaux des usines et qu'on incrimine comme pouvant être la cause de l'intoxication des abeilles dans la nature.

On peut conclure ainsi que le fluor administré aux abeilles dans le sirop de sucre, sous forme de fluorure de sodium, n'est qu'à peine toxique pour ces insectes, à une concentration pourtant très forte (1 : 5 000). Il est douteux qu'une telle concentration de fluor puisse se réaliser dans la nature par dépôt des émanations fluorées des usines, qui ne dégagent, comme on le sait, que de la cryolite sublimée, de l'acide fluorhydrique gazeux rapidement neutralisé dans l'air et du tétrafluorure de carbone, gaz chimiquement inerte.

Il est indéniable, d'après nos recherches, que les abeilles, dans le milieu des ruches, possèdent une résistance naturelle marquée contre le fluor, lorsqu'il leur est administré sous sa forme la plus toxique, le fluorure de sodium.

Cette résistance pourrait trouver son explication dans la fixation et la neutralisation de cet élément par le carbonate de calcium, particulièrement abondant dans l'intestin des abeilles et aussi, peut-être, dans l'existence de certains oligo-éléments qui peuvent donner, avec le fluor, des combinaisons insolubles et non toxiques. Le rôle du calcium, à ce point de vue, devrait être précisé avant d'émettre une conclusion définitive.

On ne saurait d'emblée se prononcer d'une manière catégorique sur les raisons de la mortalité des abeilles qu'on observe parfois, mais pas toujours, près des usines dégageant des émanations fluorées. Les causes de cette mortalité peuvent, notamment au printemps, être multiples; elles gagneront à être éclaircies dans chaque cas particulier.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) C. TOUMANOFF, *Rev. Franç. d'Apiculture*, 1951, n° spécial, 320 p., 113 fig.

(2) J. GUILHON, *Bull. Acad. Vét.*, 12, novembre 1956, p. 446.

(3) M. ROUSSEAU, *Rev. Franç. d'Apiculture*, n° 129, janvier 1957.

(4) TH. JACHIMOWICZ, C. TOUMANOFF et F. WEILER, *Rev. Franç. d'Apiculture*, mai 1958, p. 165-170.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National des sciences physiologiques, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union Internationale des sciences physiologiques** qui aura lieu à Buenos-Aires, du 9 au 15 août 1959, sera composée ainsi qu'il suit :

MM. **Léon Binet**, **Robert Courrier**, Membres de l'Académie; MM. **Camille Soula**, **Daniel Cordier**, **Alfred Fessard**, **Alfred Jost**, **Charles Kayser**, **Jean Malmejac**, **Auguste Loubatières**, **Henri Gastaud**.

M. **Maurice Daumas** est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter la France à la IXe Assemblée générale de l'**Union Internationale d'histoire et philosophie des sciences** qui aura lieu à Barcelone et Madrid, du 1er au 8 septembre 1959.

La séance est levée à 16 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1959.

Agence internationale de l'Énergie atomique. *Assistance technique.* Vienne, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Id. *Communiqués de Presse*; 3 feuilles multicopiées, 30 cm.

Id. *Manipulation sans danger des radioisotopes*, n° 1, in *Collection Sécurité.* Vienne, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Id. *Bourses d'études nucléaires. Renseignements. Types de bourses. Formalités.* Vienne, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Reports of the swedish deep-sea expedition 1947-1948. Editor Hans Pettersson. Vol. VIII. Sediments Cores from the Mediterranean Sea and the Red Sea. Fasc. II. *Étude minéralogique des niveaux sableux des carottes prélevées sur le fond de la Méditerranée*, par Solange Duplaix. *Foraminifera from Western mediterranean Deep-Sea Cores*, by Ruth Todd. *Eastern mediterranean Foraminifera*, by Frances L. Parker. Göteborg, Elanders Boktryckeri Aktiebolag, 1958; 1 vol. 30 cm.

Ciba Foundation Symposium on Carcinogenesis. Mechanisms of Action. Editors G. E. W. Wolstenholme and Maeve O'Connor. London, J. and A. Churchill Ltd., 1959; 1 vol. 21 cm.

Centre belge d'Océanographie et de recherches sous-marines. Journées des 24 et 25 février 1958. Bruxelles, s. d.; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Louis Fage).

Empire chérifien. Ministère de la production industrielle des Mines. Division des mines et de la géologie. Service géologique. *Notes et mémoires.* N° 129 : *Les Arthrodires du Dévonien supérieur du Tafilalet* (*Sud marocain*), par Jean-Pierre Lehman. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1956; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Paul Fallot).

Id. No 130 : *Étude géotechnique de la région de Casablanca* (*Géologie, matières premières minérales, sols*), par J. Delarue, Jacques Destombes et André Jeannette. *Les sols de la zone maraîchère*, par P. Roederer. *L'industrie des matières premières minérales à Casablanca*, par R. Vergerio. N° 133 : *Notes du Service géologique du Maroc*, T. XIV. N° 134 : *Lexique stratigraphique du Maroc*, par Georges Choubert et Anne Faure-Muret. *Introduction géologique. Les grands traits de la géologie du Maroc*, par Georges Choubert et Jean Marçais. N° 136 : *Éléments d'hydraulique souterraine*, par Emmanuel de Gélis. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1956; 4 vol. 25 cm (présenté par M. Paul Fallot).

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 20 MAI 1959.

PRÉSIDENCE DE M. É.-G. BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 10 novembre 1958 et enregistré sous le nº 13901, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

L'Académie est informée

— du **Convegno di Storia delle Matematiche**, qui aura lieu à Brescia, les 30 et 31 mai 1959, à l'occasion du IVe Centenaire de la mort de **Niccolo Tartaglia**;
— de la deuxième **Conférence internationale sur l'Électronique médicale**, qui doit avoir lieu à Paris, du 24 au 27 juin 1959.

M. **Louis de Broglie** présente à l'Académie les Tomes IX et X du *Système du Monde, Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic*, par Pierre Duhem.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Edmond Sergent**, un volume de MM. Georges Senevet et Louis Andarelli, dont il a écrit la *Préface*, intitulé : *Les Moustiques de l'Afrique du Nord et du Bassin méditerranéen. Les genres Culex, Uranotænia, Theobaldia, Orthopodomyia et Mansonia;*
par M. **Ernst Gäumann**, un livre dont il est l'auteur, intitulé : *Die Rostpilze Mitteleuropas mit besonderer Berücksichtigung der Schweiz* qui constitue le Tome XII de *Beiträge zur Kryptogamenflora der Schweiz.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º Karl Rawer et Kurt Suchy. *Äquivalenztheoreme bei der Wellen-*

absorption im Plasma. — Statistische Herleitung der Dispersionsformel eines Lorentz-Plasmas endlicher Temperatur. (Ces deux Mémoires constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus.*)

2° Indian Council of medical Research. *Proteins in Foods,* by S. Kuppuswamy, M. Srinivasan et V. Subrahmanyan.

3° Irene Fischer. *A tentative World datum from geoidal heights based on the Hough ellipsoid and the Columbus geoid. — The impact of the ice age on the present form of the geoid.*

4° Discussion of a paper by B. Bresler and K. S. Pister : *Strength of Concrete under combined Stresses,* by C. J. Bernhardt, Michael Chi, André Coüard and K. W. Johansen.

5° Institut scientifique chérifien. Service de Physique du Globe et de Météorologie. *Données nouvelles sur la température de l'air au Maroc.* Première partie : *Températures maxima et minima,* par J. Debrach, J. Ousset et M. Michel.

6° Instituto de tecnologia y quimica de la Facultad de ingenieria y agrimensura de Montevideo. *Combustibles nucleares para reactores de generacion de energia de baja potencia,* par German E. Villar.

7° *Cyclotron acceleration of heavy ions and their use in some nuclear investigations,* by Hugo Atterling (Thèse, Uppsala).

8° *Studies of selection bias in applied statistics,* by Gunnar Eklund (Thèse, Uppsala).

9° Académie des sciences d'Azerbaidjian. Mourtouza Fatoullaevitch Nagiev. *Outchenie o retsirkouliatsionnykh protsessakh v khimitcheskoï tekhnologii (The science of the recycle process in chemical engineering).*

10° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Radiokhimija,* Tom I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformations produites par le bombardement ionique d'une surface de pyrite.* Note (*) de MM. Jean-Jacques Trillat et Kazuhiro Mihama.

L'action d'un faisceau d'ions oxygène sur une face naturelle d'un monocristal de pyrite a été étudiée en utilisant simultanément la microscopie et la diffraction électronique. Elle se traduit par l'apparition très rapide d'une couche orientée d'oxyde Fe_3O_4, dont l'épaisseur croît avec la durée du bombardement ionique; la formation de l'oxyde commence le long des défauts superficiels du cristal.

Des travaux récents ont montré (1) à (8) que le bombardement ionique d'une surface cristalline se traduit par d'importantes modifications de la

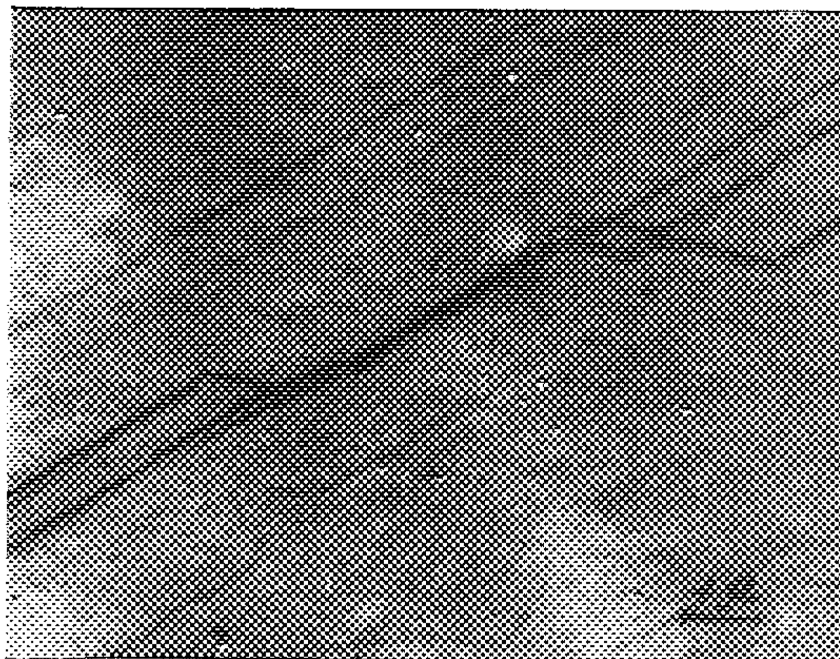
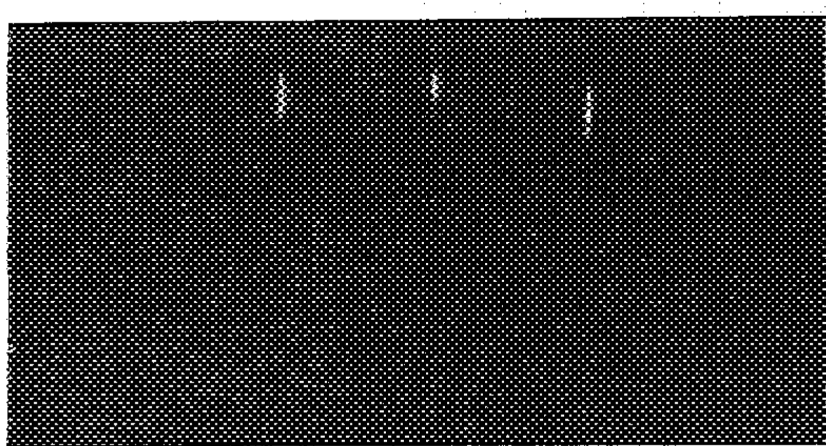


Fig. 1. — Microscopie électronique de la surface du monocristal de pyrite [plan (100)], *avant* bombardement ionique (× 6 600).
Cette surface donne lieu aux diagrammes de diffraction électronique des figures 2 et 4.

structure de cette dernière. D'une façon générale, ces modifications sont à la fois d'ordre mécanique (abrasion, décapage, polissage, désorientation des cristaux) et d'ordre physicochimique (réactions superficielles, transformations chimiques).

Les conditions expérimentales jouent un rôle important dans ces phénomènes : l'action d'un bombardement ionique dépend notamment de la nature des ions, de leur énergie, de leur incidence, du degré de vide dans l'appareil, de la nature de la surface bombardée, de la durée du bombardement. Les travaux cités plus haut en donnent quelques exemples particulièrement significatifs.

Technique expérimentale. — Dans le présent travail, nous avons étudié l'action d'un faisceau d'ions produits par ionisation de l'air sur la surface d'un monocristal naturel de pyrite FeS_2. Cette surface se présentait sous la forme d'un rectangle dont les deux côtés étaient parallèles respectivement aux directions [100] et [010]. Le faisceau d'ions est produit dans un canon à ions d'un type précédemment décrit [6], qui est monté sur un diffractographe électronique Trub Tauber modifié pour permettre l'examen simultané en diffraction électronique; la direction d'incidence des ions est *perpendiculaire* à la surface cristalline. L'examen par diffraction électronique peut être effectué à chaque instant, le faisceau d'électrons étant tangent à la surface et explorant la région bombardée par les ions.



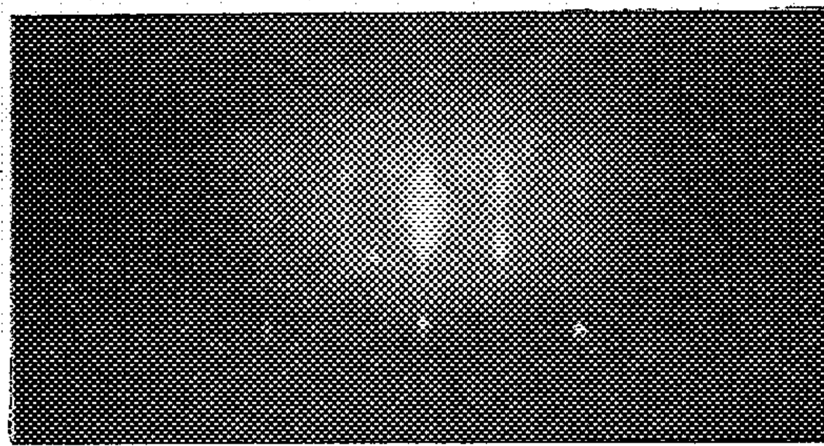


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Diffraction électronique de la surface de pyrite *avant* bombardement ionique. Faisceau d'électrons // [010].

Fig. 3. — Même surface, après légère attaque par HNO_3. Électrons // [010].

L'énergie du faisceau ionique utilisé dans ces expériences est de 10 keV, le débit total de 200 μA, l'intensité utile correspond à 20 μA; le vide dans l'appareil, lorsque le canon est en fonctionnement, est de 10^{-4} mm Hg.

Résultats. — Avant tout bombardement ionique, la surface de pyrite est examinée en microscopie et en diffraction électroniques. La figure 1 montre l'aspect de la surface initiale de pyrite; elle est très lisse et présente seulement quelques gradins parallèles aux directions [100] et [210]. La même surface, examinée par diffraction électronique toujours avant bombardement ionique, donne des diagrammes montrant un fort effet de réfraction; par exemple, la figure 2 correspond à un diagramme observé lorsque la direction des faisceaux d'électrons est parallèle à la direction [010] du cristal FeS_2. Une légère attaque par l'acide nitrique laisse apparaître un diagramme de Kikuchi (*fig.* 3) prouvant la perfection de la structure cristalline. Les figures 4 et 5 ont été obtenues avec les électrons parallèles à la direction [100], avant attaque nitrique (*fig.* 4) et après attaque nitrique (*fig.* 5).

La surface de pyrite ainsi définie est ensuite bombardée par le faisceau d'ions dans les conditions qui ont été décrites plus haut. L'observation des diagrammes de diffraction peut se faire à chaque instant, sur l'écran

fluorescent, grâce au montage combinant le bombardement ionique et la diffraction électronique; les microscopies électroniques sont obtenues après des temps d'exposition variables, par empreintes au collodion et ombrage au chrome.

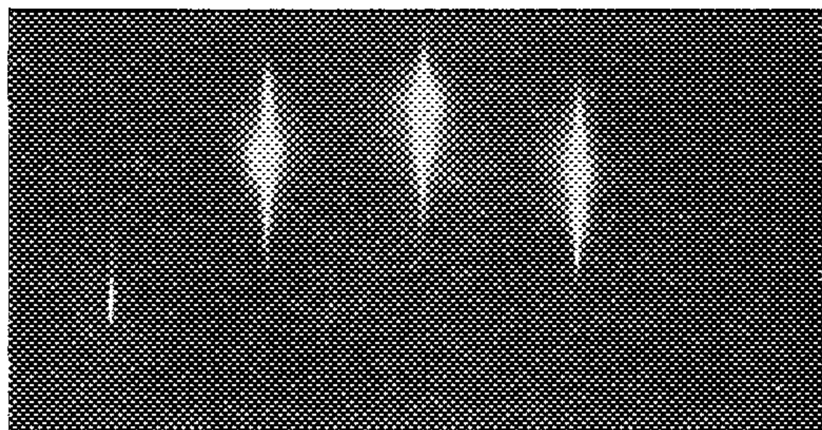
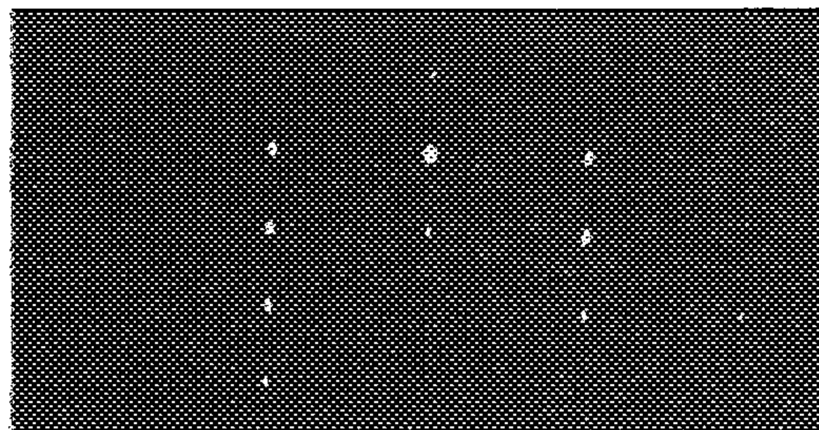



Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Diffraction électronique de la surface de pyrite *avant* bombardement ionique. Électrons // [100].

Fig. 5. — Même surface, après légère attaque par HNO_3. Électrons // [100].

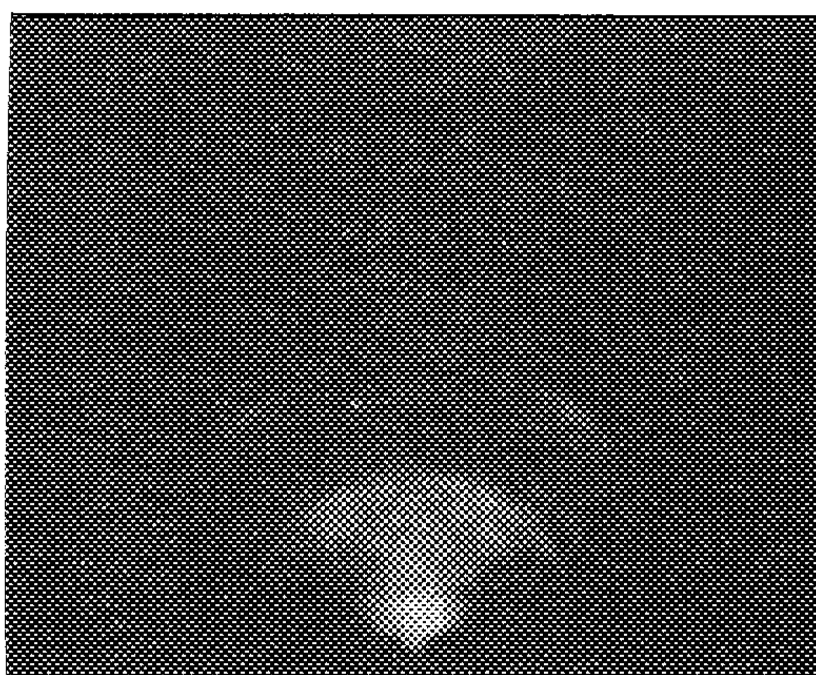


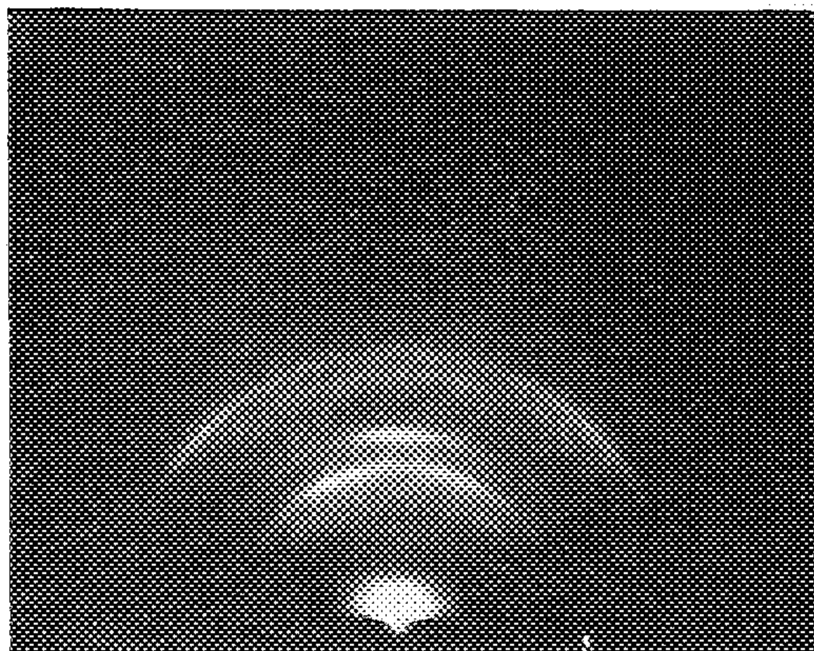

Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. — Surface de pyrite après 5 mn de bombardement ionique. Structure fibreuse de Fe_3O_4.

Fig. 7. — La même surface que la figure 6, en microscopie électronique (× 6 600).

Dès les premières secondes du bombardement ionique, le diagramme initial de diffraction électronique (correspondant au monocristal FeS_2) disparaît, puis il apparaît des anneaux plus ou moins arqués correspondant à la formation d'un film superficiel extrêmement mince composé de cristaux orientés de Fe_3O_4. Les figures 6 et 8 montrent les diagrammes obtenus respectivement après 5 mn et 2 h de bombardement; on remarque que pour de courtes durées de bombardement, l'oxyde formé possède d'abord une structure fibreuse accentuée qui s'affaiblit mais sans disparaître lorsque la durée du bombardement augmente. Les orientations se font suivant [111] et [110], la première étant toujours prédominante.

En microscopie électronique, on n'observe d'abord aucun changement; puis, comme en diffraction électronique, d'importantes modifications apparaissent, qui correspondent à la formation du film Fe_3O_4. Ainsi les figures 7 et 9 sont relatives à des bombardements de 5 mn (*fig.* 7) et



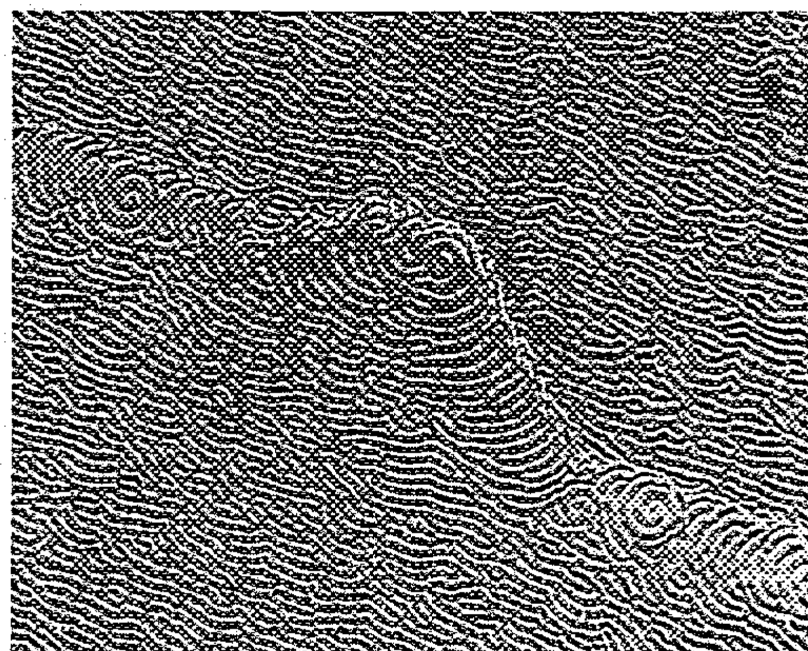
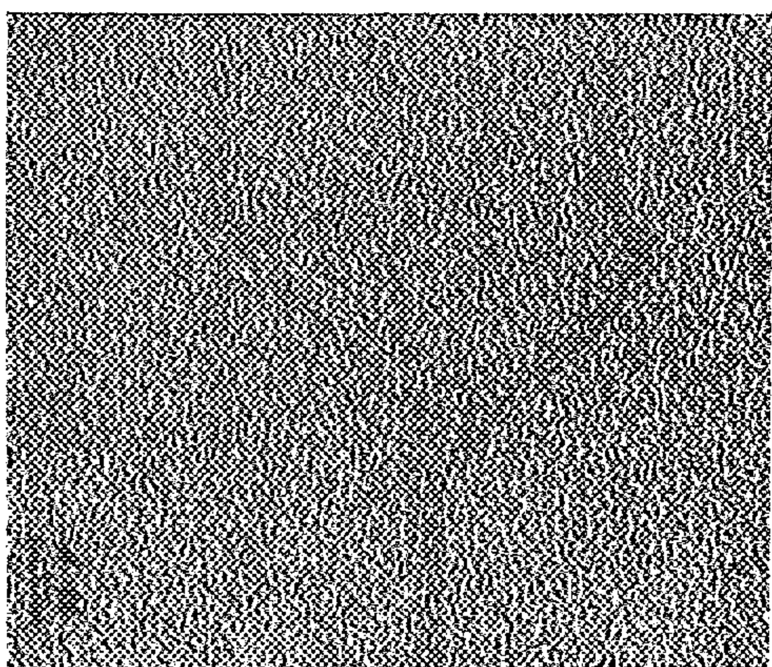


Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 8. — Après 2 h de bombardement ionique. Structure fibreuse atténuée de Fe_3O_4.

Fig. 9. — Après 2 h de bombardement ionique (× 6 600). Noter la croissance en spirale le long d'un défaut.



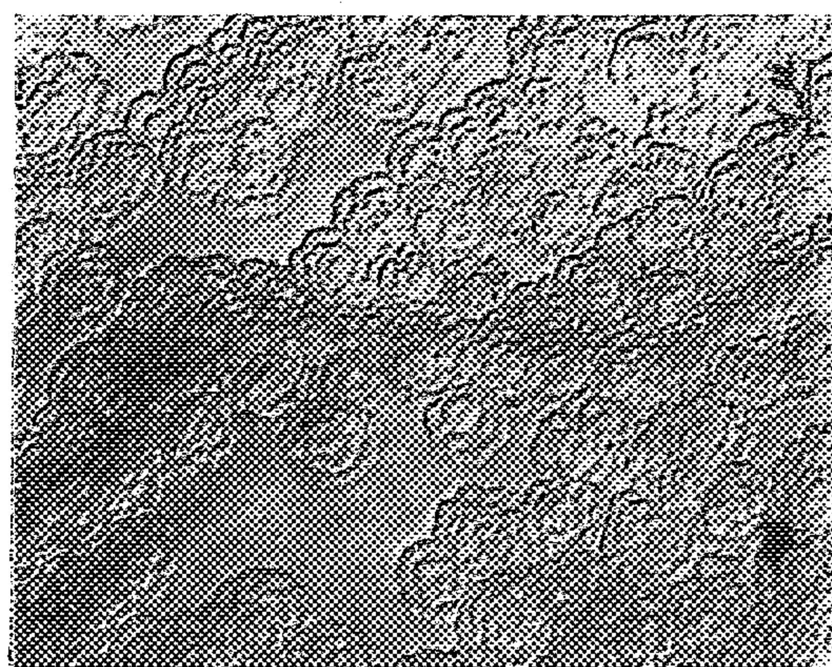


Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 10. — Après 30 mn de bombardement ionique (× 6 600).

Fig. 11. — Après 1 h de bombardement ionique (× 6 600).

de 2 h (*fig.* 9); les diagrammes électroniques correspondants sont représentés par les figures 6 et 8. La figure 10 a trait à un bombardement ionique de durée intermédiaire (30 mn), donnant le même diagramme électronique que celui de la figure 8. L'oxyde Fe_3O_4 apparaît sur toutes ces photographies sous la forme de grains ou de filaments, avec formation préférentielle le long des gradins ou des défauts superficiels.

Pour des bombardements de l'ordre de 1 à 3 h, on peut observer

de belles croissances en spirale du Fe_3O_4 le long de ces défauts ou gradins (*fig.* 9 et 11). Enfin, la formation de la couche d'oxyde paraît d'une façon générale très sensible à la densité et à l'énergie du faisceau d'ions, les microcristaux étant d'autant plus petits que le bombardement ionique est plus long.

Interprétations. — Les phénomènes qui se produisent sous l'effet du bombardement ionique sont très complexes et difficiles à séparer les uns des autres. Il existe en effet un arrachement par pulvérisation, une recondensation des molécules arrachées, un transfert d'impulsion, un effet thermique, une action chimique, et les photographies de microscopie et de diffraction électroniques ne donnent que la résultante de ces divers effets. Aussi, une interprétation détaillée et précise est-elle difficile à donner, et nous ne pourrons ici que résumer des hypothèses.

Dès la formation de la couche d'oxyde, deux actions contraires s'exercent sur celle-ci; d'une part, la croissance de l'oxyde par le processus d'oxydation, d'autre part, le décapage ou arrachement de la couche formée par le processus de pulvérisation qui accompagne toujours le bombardement ionique. Dans nos expériences, la vitesse de décapage est inférieure à la vitesse de croissance de l'oxyde; les structures fibreuses [111] et [110] qui apparaissent au début (*fig.* 6) sont dues probablement à une épitaxie, mais ces orientations s'atténuent progressivement à mesure que la durée du bombardement et donc que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente et sans cependant disparaître complètement (*fig.* 6 et 8).

Un tel phénomène ne se manifeste pas si l'on bombarde avec des ions oxygène une substance inoxydable, comme de l'or. En ce cas, il n'y a pas formation d'oxyde et la structure sous-jacente apparaît après quelques minutes. D'ailleurs, des expériences de contrôle effectuées en bombardant un monocristal de pyrite avec des ions argon montrent un phénomène tout à fait différent, se résumant à un simple décapage des couches superficielles de la pyrite sans formation d'oxyde.

Ainsi, l'action des ions oxygène d'une énergie de 10 keV se traduit par une rapide oxydation superficielle du sulfure FeS_2; l'échauffement du cristal, même pour des durées très longues de bombardement, est tout à fait négligeable et de l'ordre de 30 à 40°C (ce qui ne signifie pas, bien entendu, qu'il en est de même de la couche purement superficielle dont la température est impossible à mesurer d'une façon précise). On peut concevoir que les atomes superficiels sont déplacés et arrachés par l'impact des ions, avec transfert d'impulsion et activation. Les atomes de fer activés peuvent capter des ions oxygène et former de l'oxyde Fe_3O_4; la cristallisation de celui-ci s'opère, les germes se groupant principalement le long des défauts superficiels du cristal de pyrite ou des dislocations, qu'ils sont ainsi susceptibles de révéler..

L'intérêt de la méthode combinant le bombardement ionique avec la diffraction électronique apparaît une fois de plus; il est encore accru en

étudiant par microscopie électronique l'aspect morphologique des surfaces bombardées. Nous nous proposons d'étudier également ce second aspect d'une façon continue, en utilisant la microscopie électronique par réflexion combinée avec le bombardement ionique.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) CH. FERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 333.

(2) R. CASTAING et P. LABORIE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1330.

(3) R. CASTAING et J. DESCAMPS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1506.

(4) A. LADAGE, *Z. Phys.*, 144, 1956, p. 354.

(5) J.-J. TRILLAT, N. TERAO, H. GERVAIS et L. TERTIAN, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, nº 4, 1956, p. 406.

(6) H. GERVAIS et J.-J. TRILLAT, *Le Vide*, nº 72, 1957, p. 416.

(7) J.-J. TRILLAT, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 570; *Cahiers de Physique*, 83, 1957, p. 270.

(8) J.-J. TRILLAT et C. SELLA, *Rev. Metall.*, 56, nº 2, 1959, p. 105.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.*)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur la signification de la série du Rio Fardes.* Note (*) de MM. **Paul Fallot, Jean Magné** et **Jacques Sigal.**

Nous avons décrit récemment [1] les formations crétacées et tertiaires que met à jour, sous la Formation de Guadix, la gorge de la vallée du Rio Fardes, à hauteur du Mencal.

Leur apparition imprévue en ce lieu et leurs conditions de gisement appellent des remarques propres à orienter des recherches futures.

Dans l'état actuel de nos connaissances leur affleurement s'étend sur 10 km, depuis l'Arroyo de Huelago, au Sud du Mencal, jusqu'à l'Ouest de la Peña del Fraile. Plus à l'aval et dès Villanueva de las Torres, ces dépôts disparaissent sous des molasses néogènes diversement déformées et sous du Quaternaire.

Hormis le Trias, qui s'y trouve injecté, ou des calcaires jurassiques en contact mécanique avec elles, nous n'y connaissons encore aucun terme plus ancien que l'Albien. Elles sont passablement disloquées et leurs rapports réciproques demeurent inconnus. On ne sait en particulier pas si elles appartiennent à une même unité tectonique ou à plusieurs imbrications de détail. Par leur position géographique et le caractère principalement pélagique de leurs sédiments elles peuvent être rattachées au Subbétique.

L'Albien, douteux au Jabalcon, 45 km plus à l'Est, apparaît pour la première fois dans cette partie de la zone. Ses jalons les plus proches, d'ailleurs peut-être d'appartenance tectonique différente, sont fournis 150 km au Sud-Ouest par la région de Estepa [2] et 150 km au Nord-Est par celle de Fuente Farin au Sud de Calasparra. Dans ce dernier gisement, il s'agit de marno-calcaires et marnes lités, à rares Ammonites [3], dont la microfaune récemment étudiée par l'un de nous (J. S.) comporte *Globigerina washitensis*, *Spiroplectina ex-annectens*, *Lingulina* sp., *Trocholina* sp. et des Polymorphinidés.

Dans la vallée du Rio Fardes, les marnes albiennes dont la microfaune est principalement pélagique, contiennent d'innombrables cristallisations de gypse de 5-15 mm de longueur, amenées peut-être du Trias par les eaux de circulation, mais surtout une infinité de petits fragments d'un schiste noir. Ceux-ci mesurent de 0,5 à 1 mm et ne paraissent pas roulés. C'est vraisemblablement leur inégale répartition qui assombrit localement la teinte normalement gris verdâtre des marnes. Leur étude n'a rien donné jusqu'ici. Nous ne connaissons aucune roche analogue dans la région.

Ces éléments clastiques devront retenir l'attention des chercheurs, tant en eux-mêmes que par les conditions paléo-océanographiques qu'ils évoquent.

On sait peu de choses sur le Cénomanien des Cordillères bétiques.

Il n'est connu que localement dans ce qu'il est convenu d'appeler le

Prébétique, notamment, à l'Est de Calasparra, dans le substratum du Jurassique charrié de la Sierra de la Pila; à l'Ouest de Calasparra par les couches à *Turrilites* de la Sierra de la Puerta et, sous le faciès néritique dans la région de Jaen. Dans le Subbétique, hormis la Sierra de Crevillente, il n'avait pas été identifié jusqu'à ces derniers temps, où M. Durand Delga et deux d'entre nous (J. M., J. S.) l'ont décrit sous un faciès pélagique au Sud-Ouest de Caravaca ([5]), ([6]), 130 km au Nord-Est des Bains d'Alicun, et où M. Peyre l'a trouvé, toujours pélagique, dans la région d'Estepa, 150 km à l'Ouest ([2]). Du Crétacé moyen glauconieux, transgressif, existe par ailleurs dans la Sierra Espuña. On ne sait encore s'il faut voir dans ce massif un élément de la bordure méridionale de la zone subbétique ou d'une unité distincte plus interne.

Dans la vallée du Rio Fardes, le Cénomanien succède au Gault et demeure pélagique dans ses termes inférieurs. Mais à hauteur de la Teja, l'apparition à sa partie supérieure de faciès très détritiques, voire conglomératiques, qui vont se continuer au Turonien et localement jusqu'au Sénonien inférieur, constitue un fait nouveau. D'un premier examen, il semble résulter que les poudingues et graviers sont ici dépourvus de roches cristallines ou paléozoïques. Une enquête serrée s'impose sur leur composition comme aussi sur leur provenance.

Du point de vue des conditions de dépôt, le changement de régime sédimentaire dont ils témoignent n'est encore connu qu'en cette région, mais il pourrait être en relation avec l'extrême réduction ou l'absence du Turonien qui fut constatée, toujours en zone subbétique, au Sud-Ouest de Caravaca ([4]).

La formation dite des « couches rouges » fut d'abord datée du Sénonien (Priego de Cordoba, Montejaque, Velez Blanco, etc.) comme dans les Préalpes, d'ailleurs, où son nom lui avait été donné. Mais, si elle est très répandue, elle ne règne pas partout et vers Estepa à l'Ouest, vers Caravaca, à l'Est, elle joue un rôle réduit dans des séries qui sont, d'ailleurs, toujours marneuses et de faciès pélagique. D'autre part, M. Durand Delga a montré qu'en certains cas elle atteint le Paléocène ([6]).

En dehors des régions éloignées évoquées ci-dessus, nous devons citer la présence de « couches rouges » sénoniennes très réduites — et d'ailleurs écrasées — dans le massif du Jabalcon et surtout, quelques kilomètres au Sud-Ouest du Mencal, dans la Sierra Arana. Toutefois, lorsque l'un de nous (P. F.) les y signala avec M. Blumenthal ([7]) ce ne fut que d'après des observations de terrain et de rares plaques minces. On ne disposait pas, en 1935, de la technique moderne d'étude des microfaunes et il conviendra de reprendre ces attributions stratigraphiques et de voir si, dans cette chaîne, le faciès « couches rouges » ne dépasserait pas les limites stratigraphiques qu'on lui attribuait autrefois.

Très développées dans la vallée du Rio Fardes, des « couches rouges » occupent de larges surfaces à son versant gauche et dans la Rambla

de Olivares : mais ce n'est qu'en deux points que leur âge campanien-maestrichtien d'une part, sénonien s. l., d'autre part, put être établi, le nombre des prélèvements de marno-calcaires ayant été insuffisant. De même nous ignorons les rapports du Sénonien à faciès « couches rouges » avec celui qui existe sous forme de marno-calcaire gris dans la série détritique renversée, à l'Ouest de la Teja. Peut-être s'agit-il de deux sous-unités tectoniques différentes.

Mais ce qui apparaît clairement c'est qu'au haut de la partie des « couches rouges » qui est bien attribuable au Sénonien, après une quarantaine de mètres de couches grises litées du Paléocène, le même faciès se répète jusqu'au Lutétien supérieur qui demeure pélagique, pour passer à de l'Éocène supérieur témoignant, sauf la couleur, des mêmes conditions de sédimentation.

L'état de dislocation des séries et l'insuffisance des récoltes ne permettent pas encore de préciser si le Danien, mis en évidence par M. Durand Delga et l'un de nous (J. M.) vers Caravaca ([5]), est représenté dans la vallée du Rio Fardes à la base du Paléocène. Des recherches détaillées seront nécessaires pour confirmer cette probabilité, comme aussi pour préciser la limite supérieure exacte de la série rapportée ici en bloc à l'Éocène supérieur.

La faciès paraît changer à l'Oligocène où la présence de Lépidocyclines et de Nummulites indique une sédimentation de moindre profondeur.

Mis à part le Turonien-Sénonien inférieur détritique du secteur de la Teja, dont les rapports avec les autres formations de la région ne sont pas éclaircis, la série qui affleure dans la vallée du Rio Fardes est donc à faciès marneux ou marno-calcaire du Gault à l'Oligocène.

Il serait toutefois prématuré de généraliser ici la notion d'une continuité de sédimentation pélagique durant toute cette période, comme ce fut licite dans la région de Caravaca ([5]), ([6]). D'une part, les débris de schistes trouvés dans l'Albien; d'autre part, les gravelles empruntées au Jurassique qui existent dans certains échantillons de Cénomanien, les débris de Turonien trouvés dans le Sénonien doivent interdire des conclusions prématurées. Il semble bien qu'à partir du Sénonien supérieur et jusqu'à l'Éocène supérieur, le faciès ait été particulièrement pélagique, mais une telle conclusion ne peut non plus être généralisée. En effet, sans que nous puissions faire la part des dislocations petites ou grandes qui les ont rapprochées, nous devons noter la présence, non loin des « couches rouges » du Campanien qui affleurent en face du Molino del Abad, de calcaires zoogènes où M. Lanteaume a reconnu *Nummulites* sp. indet. *Assilina* sp. *Discocyclina* sp. des Rotalidées pustuleuses, des Miliolidés, des débris d'Oursins et de Mélobésiées, association qui évoque pour lui le Lutétien. De fins débris de Jurassique à Saccomidés, des Oolithes isolées des grains de glauconie évoquent, comme les gros foraminifères, des conditions qui, ici, ne furent certes pas pélagiques.

Enfin, à part les couches à Lépidocyclines du pied du Romeral, il convient de noter qu'au Nord-Est du Mencal, dès les abords de Pedro Martinez et vers la Serreta de Leiva, l'Oligocène à Lépidocyclines et Nummulites ne paraît pas concordant avec les « couches rouges ». On peut présumer que, comme dans la région de Caravaca ([5]), cet Oligocène s'avérera transgressif.

Conclusion. — Nos connaissances sur la série du Rio Fardes ne sont encore que fragmentaires et devront être méthodiquement complétées. Elles paraissent néanmoins déjà riches de signification. La région fournit, en effet, un jalon entre celles de Caravaca et d'Estepa qui sont distantes de 300 km. Le caractère fortement détritique qu'y revêt localement le Turonien-Sénonien inférieur ne permet plus de concevoir un sillon subbétique à sédimentation crétacée uniquement pélagique. Les reliefs dont il implique la présence, comme les réductions stratigraphiques observées dans le secteur de Caravaca, devront attirer l'attention sur l'importance, au Crétacé moyen, de vicissitudes sédimentaires qu'on n'avait fait qu'entrevoir jusqu'ici. La découverte enfin d'un puissant complexe de « couches rouges » pélagiques, continu du Sénonien à la fin de l'Éocène, outre son intérêt paléogéographique local, fournira peut-être par une comparaison minutieuse avec la série de la toute voisine Sierra Arana des données propres à éclairer le problème des relations tectoniques de ces deux ensembles.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 000.

(2) Y. PEYRE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2137.

(3) P. FALLOT, *Estudios geologicos en la zona subbética*, Madrid, 1945.

(4) R. BUSNARDO, M. DURAND DELGA, P. FALLOT et J. SIGAL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 462.

(5) M. DURAND DELGA et J. MAGNE, *Revue de micropaléontologie*, 1, 1958, p. 155-175.

(6) R. BUSNARDO, M. DURAND DELGA, P. FALLOT et J. MAGNE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 9.

(7) M. BLUMENTHAL et P. FALLOT, *Mem. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 17, 1935.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation conforme de l'extérieur d'une courbe fermée convexe.* Note (*) de MM. **Georges Pólya** et **Menahem Schiffer.**

Soit L le périmètre et $\bar{r}$ le rayon conforme extérieur d'une courbe convexe fermée. On démontre l'inégalité $8\bar{r} \geqq L$ en commençant par le cas des polygones convexes.

Trouver le maximum du périmètre d'un polygone convexe, étant donné que le nombre de ses sommets ne dépasse pas m et que son rayon conforme extérieur est égal à 1 [1].

1. Sur l'extérieur d'un tel polygone, c'est une fonction de la forme

$$f(z) = \int \prod_{\nu=1}^{m} \left(1 - \frac{\gamma_\nu}{z}\right)^{2t_\nu} dz \tag{1}$$

qui effectue la représentation conforme de l'extérieur du cercle unité dans le plan des z; les constantes t_ν et γ_ν ($\nu = 1, 2, \ldots, m$) sont sujettes aux conditions

$$|\gamma_\nu| = 1, \qquad t_\nu \geqq 0, \qquad \sum_{\nu=1}^{m} t_\nu = 1, \qquad \sum_{\nu=1}^{m} \gamma_\nu t_\nu = 0. \tag{2}$$

Inversement, au moyen d'une fonction (1), à chaque système t_ν, γ_ν satisfaisant à (2), correspond un polygone convexe à rayon conforme extérieur 1 ayant au plus m sommets. Ainsi notre problème revient à trouver le maximum de l'intégrale

$$\int_0^{2\pi} \prod_{\nu=1}^{m} |e^{i\varphi} - \gamma_\nu|^{2t_\nu} d\varphi = \mathfrak{J}(t_\nu, \gamma_\nu) \tag{3}$$

qui dépend de $2m$ variables t_ν, γ_ν satisfaisant aux conditions (2); l'existence du maximum est assurée.

Admettons que parmi les m valeurs t_ν pour lesquelles le maximum de (3) est atteint il y ait n valeurs positives, $t_1, t_2, \ldots, t_n$ ($n \leqq m$). Choisissons n nombres réels σ_ν tels que

$$\sum_{\nu=1}^{n} \sigma_\nu = 0, \qquad \sum_{\nu=1}^{n} \sigma_\nu \gamma_\nu = 0, \tag{4}$$

mettons $\sigma_\nu = 0$ si $\nu > n$ et posons $t_\nu^* = t_\nu + \varepsilon\sigma_\nu$ pour $\nu = 1, 2, \ldots, m$. Si $|\varepsilon|$ est suffisamment petit, le système t_ν^*, γ_ν est admissible selon le sens des conditions (2). Mais c'est le système t_ν, γ_ν qui atteint le maximum et ainsi

$$\mathfrak{J}(t_\nu^*, \gamma_\nu) \leqq \mathfrak{J}(t_\nu, \gamma_\nu). \tag{5}$$

Observons que

$$(6)\quad \mathcal{J}(l_\nu^*, \gamma_\nu) = \int_0^{2\pi} \prod_{\nu=1}^{m} |e^{i\varphi} - \gamma_\nu|^{2l_\nu} \Big\{ 1 + 2\varepsilon \sum_{\nu=1}^{n} \sigma_\nu \log |e^{i\varphi} - \gamma_\nu| + 2\varepsilon^2 \Big(\sum_{\nu=1}^{n} \sigma_\nu \log |e^{i\varphi} - \gamma_\nu| \Big)^2 + o(\varepsilon^2) \Big\} d\varphi.$$

Le signe de ε est arbitraire et ainsi (5) exige que, dans le développement (6), le coefficient de ε s'annule et que le coefficient de ε^2 soit non positif. La dernière condition exige que

$$(7)\qquad \sum_{\nu=1}^{n} \sigma_\nu \log |e^{i\varphi} - \gamma_\nu| = 0 \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi,$$

et ainsi $\sigma_\nu = 0$ pour $\nu = 1, \ldots, n$. Mais, si n était supérieur à 3, le système (4) de trois équations linéaires homogènes à coefficients *réels* et à n inconnues réelles σ_ν admettrait une solution non identiquement nulle. Ainsi, en effet, $n \leqq 3$ et nous avons démontré que, quel que soit m, le polygone à périmètre maximal doit être un triangle qui, toutefois, pourrait être dégénéré.

2. Nous considérons un triangle dont le rayon conforme extérieur est 1 et dont les angles sont $\pi\alpha$, $\pi\beta$, $\pi\gamma$,

$$(8)\qquad \alpha \geqq 0, \qquad \beta \geqq 0, \qquad \gamma \geqq 0, \qquad \alpha + \beta + \gamma = 1.$$

Le périmètre L de ce triangle est donné par la formule

$$(9)\qquad L = 2\pi^2 g(\alpha) g(\beta) g(\gamma)$$

qu'on déduit des résultats connus [2] où

$$(10)\qquad g(x) = \Big[\Gamma(x) \sin\frac{\pi x}{2}\Big]^{-1} x^{\frac{x}{2}} (1-x)^{-\frac{1-x}{2}}.$$

On vérifie aisément les propriétés

$$(11)\qquad g(x)g(1-x) = \frac{2}{\pi}, \qquad g(1) = 1, \qquad g(0) = \frac{2}{\pi}.$$

Posons

$$\frac{g'(x)}{g(x)} = l(x).$$

On vérifie que $l'(x) > 0$ si $0 < x < 1/2$ et $l(1-x) = l(x)$.

En vertu de (8) et (9), L est une fonction de α et β dans le domaine Δ fermé où $\alpha \geqq 0$, $\beta \geqq 0$, $\alpha + \beta \leqq 1$. Le long de la frontière de Δ la fonction L prend la valeur constante 8 en vertu de (11). Si, à l'intérieur de Δ, il y a un point stationnaire, les deux dérivées partielles d'ordre 1 de L s'y annulent et l'on a

$$l(\alpha) = l(\beta) = l(\gamma).$$

Les propriétés mentionnées de $l(x)$ montrent que l'unique point stationnaire est $\alpha = \beta = \gamma = 1/3$, où L prend la valeur 7, 113. Ainsi, L atteint son minimum pour le triangle équilatéral et son maximum 8 pour le triangle dégénéré en un segment de longueur 4 (de *périmètre* 8).

3. Désignons par L le périmètre et par $\bar{r}$ le rayon conforme extérieur d'une courbe. La première des deux inégalités

$$2\pi\bar{r} \leqq L \leqq 8\bar{r} \tag{12}$$

est valable pour une courbe quelconque et connue depuis longtemps. La seconde inégalité n'a été énoncée jusqu'ici qu'hypothétiquement [3]; dans ce qui précède, nous l'avons démontrée pour un polygone convexe quelconque et, par conséquent, pour une courbe convexe quelconque. Pour le cas particulier où la courbe possède un centre de symétrie, M. Chr. Pommerenke nous a communiqué une jolie démonstration tout à fait différente de celle qui vient d'être présentée.

Si la courbe est un polygone, convexe ou non, ayant au plus m côtés, on peut se demander si l'inégalité double (12) pourrait être remplacée par la suivante :

$$\frac{2^{1-\frac{2}{m}}\pi^{\frac{1}{2}}\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{m}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{1}{m}\right)}\bar{r} \leqq L \leqq 8E\left(\frac{m}{2}\right)\bar{r}; \tag{13}$$

le premier membre représente le périmètre du polygone régulier; on désigne par $E(x)$ le plus grand entier contenu dans x. L'inégalité double (13) dit peu de chose lorsque $m = 2$; elle vient d'être démontrée pour $m = 3$; la seconde partie est facile à démontrer si m est pair; tous les autres cas contenus en (13) sont hypothétiques.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Pour la définition du rayon conforme extérieur $\bar{r}$, *voir* G. Pólya et G. Szegö, *Isoperimetric Inequalities in Mathematical Physics*, Princeton, 1951, p. 2.

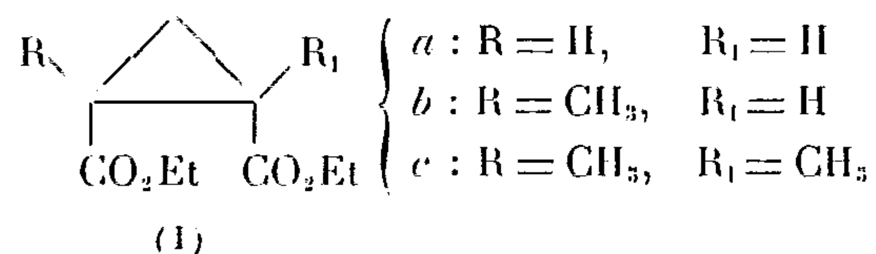
(2) Pólya et Szegö, *loc. cit.*, p. 273.

(3) *Voir* Pólya et Szegö, *loc. cit.*, p. 17, n° 12.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rôle de l'ester halogéné dans une nouvelle méthode de synthèse de dérivés cyclopropaniques polyfonctionnels.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mlle **Renée Fraisse**, MM. **Robert Jacquier** et **Gérard Bonavent** [1].

De nouveaux résultats sur la formation de diacides cyclopropaniques sont présentés : ils concernent l'action, en milieu basique, d'une série d'esters α-halogénés sur l'acrylate et le métacrylate d'éthyle. L'orientation stéréochimique de la réaction a été étudiée; elle conduit, en général, au mélange d'isomères cis et trans avec prédominance variable suivant l'ester α-halogéné utilisé.

La précédente Note [2] traitant principalement de l'influence de la double liaison activée par un groupement électrophile, nous nous sommes attachés à préciser ici le rôle de l'ester halogéné. L'acrylate et le métacrylate d'éthyle ont été utilisés en leur opposant, soit le bromoacétate, soit l'α-chloropropionate, l'α-bromopropionate et l'α-tosylpropionate d'éthyle. Les différents agents basiques employés au cours de ces réactions sont : l'éthylate de sodium dans l'alcool éthylique (A), le tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique (B), le tertiobutylate de potassium sec dans le benzène ou le toluène (C), l'amidure de sodium dans le toluène (D). Les produits entrent en réaction en quantités équimoléculaires, sauf en présence de (C) où l'on prévoit un excès de 25 % en produit éthylénique. La réaction est habituellement effectuée à froid, sauf pour le chloropropionate en présence de (D) qui nécessite une température plus élevée. Ainsi les produits (I) et les rendements obtenus suivant l'agent basique (A), (B), (C), (D) sont résumés dans le tableau ci-après où se trouvent rappelés également pour comparaison les résultats signalés récemment [2] avec le chloroacétate d'éthyle



(I)

	$CH_2=CH-CO_2Et$ (%)					$CH_2=C(CH_3)-CO_2Et$ (%)		
$Cl-CH_2CO_2Et$	(A) 7	(B) 30	(C) 55	(D) 45	(I *a*)	(B) 7	(C) 10	(I *b*)
$Br-CH_2CO_2Et$		(B) 15			(I *a*)			
$CH_3-CHCl-CO_2Et$		(B) 54	(C) 88	(D) 70	(I *b*)		(C) 76	(I *c*)
$CH_3-CHBr-CO_2Et$ ...		(B) 52	(C) 77		(I *b*)			
$CH_3-CHOTs-CO_2Et$...	(A) 21	(B) 25			(I *b*)			

Les identifications des produits formés ont été facilitées par les résultats précédemment acquis ([2]) :

1. *Cas du bromoacétate d'éthyle.* — Le produit de sa réaction sur l'acrylate d'éthyle (E_{15} 120-123°) a conduit après saponification au mélange d'acides cyclopropanedicarboxyliques-1.2 cis, F 139° et trans, F 177°, déjà obtenus à partir du chloroacétate d'éthyle ([2]).

2. *Cas de l'α-chloropropionate d'éthyle et des dérivés α-bromé et α-tosylé correspondants.* — Les produits de leur réaction sur l'acrylate d'éthyle ($É_{15}$ 112-120°) ont conduit après saponification à des mélanges d'acides méthyl-1 cyclopropanedicarboxyliques-1.2 cis, F 141-142°, et trans F 169° déjà décrits ([2]). Deutsch et Buchman ([3]), reprenant un travail ancien ([4]) avaient signalé, mais sans rendement, des résultats identiques à partir du chloropropionate et de l'acrylate d'éthyle; ils n'ont pas à ce jour poursuivi l'étude de cette réaction.

Le produit de la réaction de l'α-chloropropionate d'éthyle sur le métacrylate d'éthyle ($É_{15}$ 118-120°, n_D^{20} 1,4433) conduit après saponification à un mélange (F 105°, Rdt 97 %) de diacides diméthyl-1.2 cyclopropanedicarboxyliques cis [F 115-116° ([5]), ([6]), trouvé %, C 53,25; H 6,30; phénylimide F 132-133°, trouvé %, N 6,6; anhydride F 55-56°, trouvé %, C 53,3; H 6,2] et trans [F 232-233° ([5]), ([6]), trouvé %, C 53,05; H 6,25].

L'examen des résultats montre que les esters α-chlorés conduisent à de meilleurs rendements que les dérivés bromés correspondants, la différence étant cependant moins sensible pour les halogénopropionates. Il met en évidence également la possibilité d'utiliser dans cette réaction les esters α-tosylés.

Pour tous les diesters (I) obtenus, deux formes isomères étant *a priori* possibles, nous avons effectivement isolé leur mélange. Pour avoir une idée suffisamment approchée de ce dernier nous avons dû faire appel au recoupement de deux méthodes, la cristallisation fractionnée conduisant difficilement à des résultats quantitatifs et immédiats. D'une part, le mélange de diacides obtenu par saponification de (I) (Rdt 95, 97 %) a permis, après contact prolongé avec le chlorure d'acétyle à froid, la séparation par filtration de l'isomère trans tandis que le cis, dans les mêmes conditions, a donné quantitativement l'anhydride séparé par distillation. L'ensemble du diacide trans et de l'anhydride, recueillis ainsi, correspondent à 95 % environ du mélange de diacides. D'autre part, la composition du mélange a pu être également contrôlée par une séparation des esters méthyliques (ceux-ci obtenus directement par l'action des esters méthyliques α-halogénés ou α-tosylés sur l'acrylate ou le métacrylate de méthyle) par chromatographie en phase vapeur. Dans ce cas, l'estérification au diazométhane des diacides purs cis et trans a fourni les diesters de référence. Les résultats relatifs aux compositions des mélanges d'isomères ont été consignés dans un tableau (marge d'erreur : 5 %).

	Base.	Cl—CH$_2$—CO$_2$Et. Cis (%).	Trans (%).	X.	Base.	X—CH(CH$_3$)—CO$_2$Et. Cis (%).	Trans (%).
CH$_2$=CH—CO$_2$Et	(A)		#100	Cl................	(C)	85	15
	(C)	40	60		(D)	70	30
	(D)	20	80	Br...............	(C)	70	30
				C$_6$H$_5$—SO$_2$........	(C)	10	90
CH$_2$=CH(CH$_3$)CO$_2$Et .	(C)		#100	Cl................	(C)	95	5

Ces résultats soulignent le rôle de l'ester α-halogéné dans l'orientation stéréochimique de la réaction : dans tous les cas où le chloracétate d'éthyle est utilisé il y a prédominance du dérivé trans, alors que les esters α-alcoyl α-halogénoacétiques conduisent à une nette prédominance de dérivé cis. Ce résultat obtenu pour les α-halogénopropionates a été observé également pour les α-bromoisovalérate et butyrate d'éthyle ([7]).

Bien que les prédominances signalées soient maintenues, il apparaît que pour les deux agents basiques à retenir (C) et (D), l'amidure de sodium (D) conduit à une plus forte proportion de trans que le tertiobutylate de potassium (C).

Nous soulignons l'importance de l'agent basique (C) qui assure dans tous les cas signalés et de manière constante, les meilleurs rendements; ceci reste d'ailleurs valable lorsqu'on les compare aux rendements obtenus avec le méthylate de sodium sec où l'hydrure de sodium en suspension dans l'huile ([6]).

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) Avec la collaboration de Mlle Monique Guitard.

(2) M. Mousseron, R. Fraisse, R. Jacquier et G. Bonavent, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1465.

(3) Deutsch et Buchman, *Experientia*, 6, 1950, p. 462.

(4) Markownikow, *Ann.*, 208, 1881, p. 333.

(5) Auwers et Ungemach, *Ann.*, 511, 1934, p. 152.

(6) Mc Coy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6568.

(7) M. Mousseron et R. Fraisse, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 887.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Convexité et connexité linéaire.*
Note de M. **André Marchaud**, présentée par M. Paul Montel.

1. Sur la droite projective, un ensemble est *connexe* lorsque deux quelconques de ses points (s'il en renferme plus d'un) ne peuvent être séparés par son complémentaire. Autrement dit : quand l'un au moins des deux segments ouverts, obtenus en supprimant de la droite les deux points considérés, fait partie de l'ensemble. Il résulte de cette définition que deux ensembles complémentaires sont simultanément connexes ou non.

On voit aisément que les seuls cas possibles de décomposition de la droite en deux ensembles connexes sont les suivants :

— la droite entière et l'ensemble vide;

— la droite privée d'un point et ce point;

— deux segments ouverts et disjoints, d'extrémités communes, complétés par celles-ci, chacune d'elles appartenant à l'un ou l'autre ensemble.

Dans un espace projectif à un nombre quelconque de dimensions, on dira qu'un ensemble est *linéairement connexe* lorsque ses traces sur les différentes droites de cet espace sont connexes. Il est immédiat que le complémentaire d'un ensemble linéairement connexe l'est également.

L'objet de la présente Note est de préciser, sous forme de deux théorèmes, la structure des ensembles linéairement connexes du plan et de l'espace (à trois dimensions) projectifs.

2. *Ensembles plans.* — L'une des définitions classiques du domaine convexe non dégénéré à deux dimensions revient à celle-ci : ensemble fermé (non rectiligne) linéairement connexe et sans point aucun sur une certaine droite. Sa frontière est un *ovale*, courbe simple de Jordan, fermée et d'ordre 2 au sens large dans le langage de la Géométrie finie, c'est-à-dire rencontrée en deux points au plus par toute droite du plan ne contenant aucun segment rectiligne de la courbe.

Un domaine convexe dégénéré à deux dimensions est l'ensemble des points des droites joignant ceux d'un segment fermé à un point fixe extérieur à son support. C'est aussi un ensemble linéairement connexe.

Ceci rappelé, voici la première des propositions annoncées.

Théorème I. — *La frontière commune à deux ensembles complémentaires du plan projectif, linéairement connexes, chacun d'eux contenant un système de trois points non alignés, est un ovale ou un système de deux droites.*

Dans le premier cas, seule la fermeture d'un des ensembles est un domaine convexe. Dans le second, les deux fermetures le sont.

3. *Ensembles spaciaux.* — Dans l'espace projectif à trois dimensions, un domaine convexe non dégénéré à trois dimensions peut être défini comme un ensemble fermé, non plan, linéairement connexe et sans point aucun sur un certain plan. Sa frontière est un *ovoïde* : surface simple de Jordan, close et d'ordre 2 au sens large dans le langage de la Géométrie finie, c'est-à-dire rencontrée en deux points au plus par toute droite de l'espace ne contenant pas un segment entièrement situé sur elle.

Un domaine convexe dégénéré est l'ensemble des points des droites joignant ceux d'un domaine convexe plan à un point fixe extérieur à son plan. Si le domaine plan est non dégénéré on obtient un *cône*.

Dégénéré ou non, un domaine convexe est toujours linéairement connexe. Mais l'exemple d'une vraie quadrique réglée montre la possibilité de partager l'espace en deux ensembles complémentaires linéairement connexes dont les fermetures ne sont convexes ni l'une ni l'autre. Il est remarquable que ce soit le seul cas, ainsi qu'il résulte du

THÉORÈME II. — *La frontière commune à deux ensembles complémentaires, linéairement connexes, de l'espace projectif à trois dimensions, chacun d'eux contenant un système de quatre points non coplanaires, est un ovoïde, ou la surface d'un cône convexe* (lieu des droites joignant les points d'un ovale à un point fixe extérieur à son plan), *ou un système de deux plans*, OU BIEN UNE QUADRIQUE RÉGLÉE NON CONIQUE.

Dans les deux premiers cas, la fermeture d'un seul des ensembles est convexe; les deux le sont dans le troisième; aucune ne l'est dans le quatrième.

4. Les propositions qui viennent d'être énoncées fournissent la définition la plus générale et la plus directe des courbes et surfaces du *second ordre*. La seconde montre que, même au sens large, il n'y a de surfaces du second ordre non convexes, qu'algébriques et du second degré. Dans un Mémoire (¹), j'avais établi ce résultat pour les surfaces du second ordre au sens étroit, c'est-à-dire contenant par hypothèse toute droite les rencontrant en plus de deux points.

(¹) *J. Math. pures et appl.*, 15, fasc. III, 1936, p. 293.

TOPOLOGIE. — *Généralisation du groupe fondamental d'un espace topologique.* Note (*) de M. **Costake Teleman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Généralisation du groupe de Poincaré obtenue en introduisant une équivalence plus forte que l'homotopie. Définition des espaces topologiques non holonomes. Définition d'une connexion dans un tel espace. Généralisation d'un théorème de M. Ehresmann. Cas des variétés différentiables, où l'on peut construire un groupe de Poincaré généralisé topologique.

1. Soit X un espace topologique connexe par arcs et x_0 un point de X. Désignons par $\Omega(X, x_0, x_1)$ l'ensemble des applications continues (chemins) $f: I \to X$ du segment $I = [0,1]$ dans X, vérifiant $f(0) = x_0$, $f(1) = x_1$. Nous considérons les opérations suivantes :

1° Multiplication d'un chemin $f \in \Omega(X, x_0, x_1)$ avec $g \in \Omega(X, x_1, x_2)$. Le résultat étant le chemin $h = fg$ défini par $h(t) = f(2t)$ pour $t \in [0, 1/2]$ et $h(t) = g(2t - 1)$ pour $t \in [1/2, 1]$.

2° Inversion d'un chemin f, donnant le chemin $\hat{f}$ défini par $\hat{f}(t) = f(1-t)$.

3° Changement du paramètre : Si $\varphi : I \to I$ est un homéomorphisme de I avec $\varphi(0) = 0$, à tout chemin f on associe le chemin $f \circ \varphi$ donné par $(f \circ \varphi)(t) = f(\varphi(t))$.

Nous écrirons $R_0(f, g)$ pour deux chemins $f, g \in \Omega(X, x_0, x_1)$ si l'on peut trouver φ tel que $g = f \circ \varphi$. Si $f \in \Omega(X, x_0, x_1)$, $g \in \Omega(X, x_1, x_2)$, $h \in \Omega(X, x_2, x_3)$, on a $R_0(f.gh, fg.h)$. Donc dans une relation $R_0(f, g)$ liant deux chemins f, g qui sont des produits finis de chemins f_i, g_j, on pourra négliger d'indiquer l'ordre des produits, donc on pourra écrire $R_0(f_1 \dots f_p, g_1 \dots g_q)$. Nous écrirons $R_1(f, g)$ si l'on peut trouver des chemins f_i, f'_i, g_j, g'_j tels qu'on ait

$$R_0(f_1\hat{f}_1 \dots f_m\hat{f}_m f f'_1\hat{f}'_1 \dots f'_n\hat{f}'_n, g_1\hat{g}_1 \dots g_p\hat{g}_p g g'_1\hat{g}'_1 \dots g'_q\hat{g}'_q).$$

Enfin, nous écrirons $R(f, g)$ si l'on peut trouver des chemins $f_1, \dots, f_n, g_1, \dots, g_n$ tels qu'on ait $R_0(f, f_1 \dots f_n)$, $R_0(g, g_1 \dots g_n)$ et $R_1(f_i, g_i)$ pour $i = 1, \dots, n$. R est une équivalence en $\Omega(X, x_0, x_1)$. Désignons par $\dot{f}$ la classe de f par rapport à R et par $\dot{f}\dot{g}$ la classe contenant le chemin fg.

Théorème I. — *L'ensemble* $\Gamma_{x_0}(X) = \Omega(X, x_0, x_0)/R$ *est un groupe par rapport à la multiplication* $(\dot{f}, \dot{g}) \to \dot{f}\dot{g}$.

L'ensemble des classes $\dot{f}$ avec $f \sim 0$ (f homotope à zéro) est un diviseur normal $\gamma_{x_0}(X)$ de $\Gamma_{x_0}(X)$ et l'on a l'isomorphisme $\Pi_1(X, x_0) \approx \Gamma_{x_0}(X)/\gamma_{x_0}(X)$.

Définition 1. — Nous dirons qu'un espace V est un espace topologique non holonome ([1]) (espace TN) si l'on a défini un ensemble K d'applications (appelées chemins) $f : I \to V$, vérifiant les conditions suivantes : V_1. Si $f \in K$, alors $f \circ \varphi \in K$ pour tout homéomorphisme $\varphi : I \to I$. V_2. Si $f, g \in K$ et $f(1) = g(0)$, alors $fg \in K$. V_3. Si $v \in V$, l'application f_v ayant $f_v(t) = v$, $t \in I$ appartient à K. Dans un espace TN on peut définir la relation R.

Définition 2. — Un espace TN sera dit fibré sur la base X, avec la

fibre F s'il existe une application p de V dans l'espace topologique X, vérifiant les conditions :

F_1. Si $f \in K$, $p \circ f$ est un chemin de X. F_2. Les ensembles $p^{-1}(x)$, $x \in X$, sont équivalents à l'ensemble F. L'espace TN ainsi fibré sera noté par le symbole V(X, F, p).

Définition 3. — On appelle connexion C dans un espace TN fibré de symbole V(X, F, p) une loi permettant d'associer univoquement à toute paire (f, ν_0) formée par un chemin f de X et un point ν_0 de V, ayant $p(\nu_0) = f(0)$ un chemin $\tilde{f}_{\nu_0} = C(f, \nu_0)$, de V telle que C_1. $p \circ \tilde{f}_{\nu_0} = f$; C_2. $R(f, g)$ entraîne $R(\tilde{f}_{\nu_0}, \tilde{g}_{\nu_0})$.

THÉORÈME II. — *Un espace fibré* V(X, F, p) *et une connexion* C *de cet espace définissent une représentation* φ_C *du groupe* $\Gamma_{x_0}(X)$ *dans le groupe* G *des permutations de l'ensemble* $F_{x_0} = p^{-1}(x_0)$.

THÉORÈME III. — *Toute représentation* φ *du groupe* $\Gamma_{x_0}(X)$ *dans le groupe* G *définit un espace fibré* V(X, F, p) *et une connexion* C *dans* V(X, F, p) *ayant* $\varphi_C = \varphi$.

Soit $\mathfrak{U}_{x_0}(X, \Gamma, \pi)$ l'espace TN ayant pour éléments les classes $\dot{f}$ de chemins de X avec $f(0) = x_0$, avec $\pi(\dot{f}) = f(1)$. Les chemins de $\mathfrak{U}_{x_0}$ sont, par définition, les applications $\tilde{f} : I \to \mathfrak{U}_{x_0}$ de la forme

$$\tilde{f}(t) = \dot{g}_0 \dot{f}_t, \tag{1}$$

où g_0, f sont deux chemins de X ayant $g_0(1) = f(0)$ et f_t étant le chemin $f_t(\tau) = f(t\tau)$, $\tau \in I$. La loi $(\dot{g}_0, f) \to \tilde{f}$ définit une connexion dans $\mathfrak{U}_{x_0}(X, \Gamma, \pi)$.

Étant donnée la représentation $\varphi : \Gamma_{x_0}(X) \to G$, l'espace V(X, F, p) du théorème III est l'espace quotient de $\mathfrak{U}_{x_0} \times F$ par l'équivalence

$$(u, y) \approx (su, \varphi(s)(y)), \tag{2}$$

où $y \in F$, $u \in \mathfrak{U}_{x_0}$, donc u est une classe $\dot{f}_0$ de chemins de X, $[f_0(0) = x_0]$, $s \in \Gamma_{x_0}(X)$ est une classe $\dot{\sigma}$ de chemins σ fermés en x_0 et su est la classe des chemins σf_0. La projection p est donnée par $p\{(u, y)\} = \pi(u)$. La connexion C définie par φ associe au chemin f de X et au point $\{(u_0, y_0)\}$ de V $[\pi(u_0) = f(0)]$ le chemin

$$\bar{f}(t) = \{(\tilde{f}(t), y_0)\} \qquad (u_0 = \dot{g}_0),$$

où $\tilde{f}(t)$ est donné par (1) et $\{\ \}$ désigne les classes par rapport à l'équivalence (2).

Les théorèmes II, III sont donnés par M. Ch. Ehresmann [2] dans le cas : X, variété différentiable; V, espace fibré différentiable; C, connexion infinitésimale intégrable, le rôle de $\Gamma_{x_0}(X)$ étant joué par le groupe de Poincaré $\Pi_1(X, x_0)$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) C'est une généralisation des espaces non holonomes de M. G. Vranceanu, qui sont définis dans une variété différentiable par un système de Pfaff. Dans ce cas, les chemins sont les courbes intégrales du système.

(2) CH. EHRESMANN, *Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur l'existence de solutions des équations de Navier-Stokes.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jean Leray.

Évaluation *à priori* pour les dérivées fractionnaires d'ordre < 1/4 des solutions des équations de Navier-Stokes, en dimension 2, 3 et 4. On en déduit l'existence globale de solutions dans une classe « intermédiaire » entre celle de J. Leray (1) et celle de Kicelev-Ladyzenskaya (2).

1. Les solutions turbulentes des équations de Navier-Stokes ont été introduites par J. Leray (1) qui a donné, sous diverses hypothèses, l'existence locale ou globale par rapport au temps de telles solutions, en dimension 2 ou 3. L'existence globale de solutions plus faibles a été donnée dans Hopf (3). L'existence locale de solutions plus fortes a été donnée en dimension 2 ou 3 par Kicelev-Ladyzenskaya (2), puis l'existence globale de telles solutions a été donnée en dimension 2 par Ladyzenskaya (4); les solutions de Kicelev et Ladyzenskaya sont assez fortes pour assurer l'unicité.

En dimension 2, 3 ou 4 nous montrons l'existence globale de solutions « intermédiaires », i. e. dans une classe contenant celle de Kicelev-Ladyzenskaya, mais contenue dans celle de Leray (inclusions strictes).

L'obtention de ces solutions « intermédiaires » repose sur les estimations du théorème ci-après. Nous ignorons s'il y a unicité dans la classe « intermédiaire » (5).

2. Toutes les fonctions considérées sont à valeurs *réelles*. Sur un ouvert Ω de R^n, $n \leq 4$, on donne l'espace $H = (L^2(\Omega))^n$ des fonctions $f = (f_1, \ldots, f_n)$ avec $f_i \in L^2(\Omega)$ (6); pour f, $g \in H$, on pose

$$(f, g) = \sum_{i=1}^{n} (f_i, g_i)_{L^2(\Omega)}, \qquad |f| = (f, f)^{\frac{1}{2}}.$$

On désigne par $H^1(\Omega)$ l'espace des fonctions $u \in L^2(\Omega)$ avec $D_i u \in L^2(\Omega)$ pour $i = 1, \ldots, n$, $D_i = \partial/\partial x_i$; c'est un espace de Hilbert pour la norme

$$\left(\int_\Omega \left(|u|^2 + \sum |D_i u|^2\right) dx\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On désigne par V l'adhérence dans l'espace-produit $(H^1(\Omega))^n$ des fonctions $\psi = (\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n)$ où ψ_i est une fois continûment différentiable à support compact dans $\overline{\Omega}$, nulle au bord, avec $\sum_{i=1}^{n} D_i \psi_i = 0$. Pour $u, v \in V$, on pose

$$((u, v)) = \sum_{i,j} (D_i u_j, D_i v_j)_{L^2(\Omega)}, \qquad \|u\| = ((u, u))^{\frac{1}{2}}.$$

On suppose, pour simplifier l'exposé (mais ce n'est pas essentiel) que pour une direction L convenable de R^n, la projection de Ω sur L est bornée; alors V est un espace de Hilbert pour la norme $\|u\|$. Pour u, v, $w \in V$, on pose

$$b(u, v, w) = \sum \int_\Omega u_k (D_k v_i) w_i \, dx,$$

forme trilinéaire continue sur V × V × V [7]; la forme linéaire $v \to b(u, v, w)$ étant continue sur V, on a

(1) $$b(u, v, w) = ((g(u, w)), v)), \qquad g(u, w) \in V,$$

(2) $$\|g(u, w)\| \leqq k_1 \|u\| . \|w\| \quad [8].$$

Notons enfin ceci : pour f donné dans H, $v \to (f, v)$ est continue sur V donc

(3) $$(f, v) = ((Kf, v)), \qquad Kf \in V,$$

(4) $$\|Kf\| \leqq k_2 |f|.$$

3. Soit $t \to u(t)$ une fonction une fois continûment différentiable de $t \geqq 0$ dans V, telle que, pour tout $v \in V$, on ait

(5) $$(u'(t), v) + \nu((u(t), v)) - b(u(t), v, u(t)) = (f(t), v), \qquad u' = \frac{du}{dt},$$

avec

(6) $$u(0) = a, \qquad a \text{ donné dans V},$$

où dans (5), f est donnée de carré sommable sur $(0, \infty)$ à valeurs dans H et $\nu > 0$.

Théorème. — *Pour γ quelconque avec $0 < \gamma < 1/4$ la dérivée fractionnaire $D_t^\gamma u$ vérifie*

(7) $$\int_0^\infty |D_t^\gamma u(t)|^2 \, dt \leqq k_3 \left(J + J^{\frac{3}{2}}\right),$$

où

(8) $$J = \int_0^\infty |f(t)|^2 \, dt + |a|^2 \quad [9].$$

4. *Démonstration du théorème.* — Si l'on fait $v = u(t)$ dans (5), on obtient classiquement, en notant que $b(u(t), u(t), u(t)) = 0$,

(9) $$\int_0^\infty \|u(t)\|^2 \, dt \leqq k_4 J.$$

Désignons encore par u la prolongée de u par 0 pour $t < 0$; la dérivée-distribution $D(u(t), v)$ de $(u(t), v)$ vérifie

(10) $$D(u(t), v) = ((F(t) + G(t), v)) + ((Ka, v)) \delta.$$

où δ est la masse de Dirac et

$$F(t) = g(u(t), u(t)), \qquad G(t) = Kf(t) - \nu u(t).$$

On a, grâce à (2), $\|F(t)\| \leqq k_1 \|u(t)\|^2$ d'où en utilisant (9) et en

désignant par $\hat{F}(\tau)$ la transformée de Fourier en t de $F(t)$:

$$\|\hat{F}(\tau)\| \leqq k_5 J. \tag{11}$$

De la définition de $G(t)$ et de (9), il résulte

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \|\hat{G}(\tau)\|^2 d\tau \leqq k_6 J. \tag{12}$$

Prenons la transformée de Fourier en t des deux membres de (10) :

$$i\tau(\hat{u}(\tau), v) = ((\hat{F}(\tau) + \hat{G}(\tau) + Ka, v));$$

dans cette équation remplaçons v par $\hat{u}(\tau)$, ce qui a un sens presque partout; on en déduit

$$|\tau| . |\hat{u}(\tau)|^2 \leqq (\|\hat{F}(\tau)\| + |a| + \|\hat{G}(\tau)\|) \|\hat{u}(\tau)\|,$$

d'où l'on déduit, β désignant un nombre avec $1/2 < \beta < 1$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (1 + |\tau|)(1 + |\tau|^\beta)^{-1} |\hat{u}(\tau)|^2 d\tau \leqq k_7 (J + J^{\frac{3}{2}}).$$

Comme pour γ donné avec $0 < \gamma < 1/4$ on peut toujours choisir β avec $1/2 < \beta < 1$ tel que $|\tau|^{2\gamma} \leqq k_8 (1 + |\tau|)(1 + |\tau|^\beta)^{-1}$, on en déduit (7).

5. On déduit du théorème l'existence de solutions des équations de Navier-Stokes qui sont de carré sommable en t sur $(0, \infty)$ à valeurs dans V et de dérivées fractionnaires $D_t^\gamma u$, $0 < \gamma < 1/4$, de carré sommable sur $(0, \infty)$ à valeurs dans H (c'est ce que nous avons appelé la classe « intermédiaire » dans l'introduction).

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) J. Leray, *J. Math. pures et appl.*, 13, 1934, p. 331-418; *Acta Math.*, 63, 1934, p. 193-248.

(2) A. A. Kicelev et O. A. Ladyzenskaya, *Isvestia Akad. Nauk*, 21, 1957, p. 655-680.

(3) E. Hopf, *Math. Nachrichten*, 4, 1950-1951, p. 213-231.

(4) O. A. Ladyzenskaya, *Doklady*, 123, 1958, p. 427-430.

(5) Des résultats sur l'unicité dans une autre classe « intermédiaire » sont dus à G. Prodi; à paraître dans les *Annali di Matematica*.

(6) $L^2(\Omega)$ désigne l'espace des (classes de) fonctions de carré sommable sur Ω.

(7) Car si $v = (v_1, \ldots, v_n) \in V$, il résulte de Sobolev, *Mat. Sbornik*, 46, 1938, p. 471-497, que, lorsque $n \leqq 4$, v est de puissance quatrième sommable sur Ω.

(8) Les k_i désignant des constantes.

(9) Nous avons déjà utilisé des estimations *à priori* sur les dérivées d'ordre fractionnaire (1/2) dans deux Notes aux *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1644 et 1796.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Coefficient de dissymétrie des fluctuations longitudinales de vitesse dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note (*) de Mlle **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Le coefficient de dissymétrie $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ paraît en régime établi demeurer négatif dans la région centrale de l'écoulement; à l'approche d'une paroi, il s'annule, puis devient positif.

Les mesures de $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ sont effectuées dans le tunnel, décrit dans une précédente Note [6] dont nous reprenons les notations, et au moyen de la résistance non linéaire, constituée [*cf.* [1]] par des diodes montées en parallèle et devenant successivement conductrices (*fig.* 1) : l'indépendance

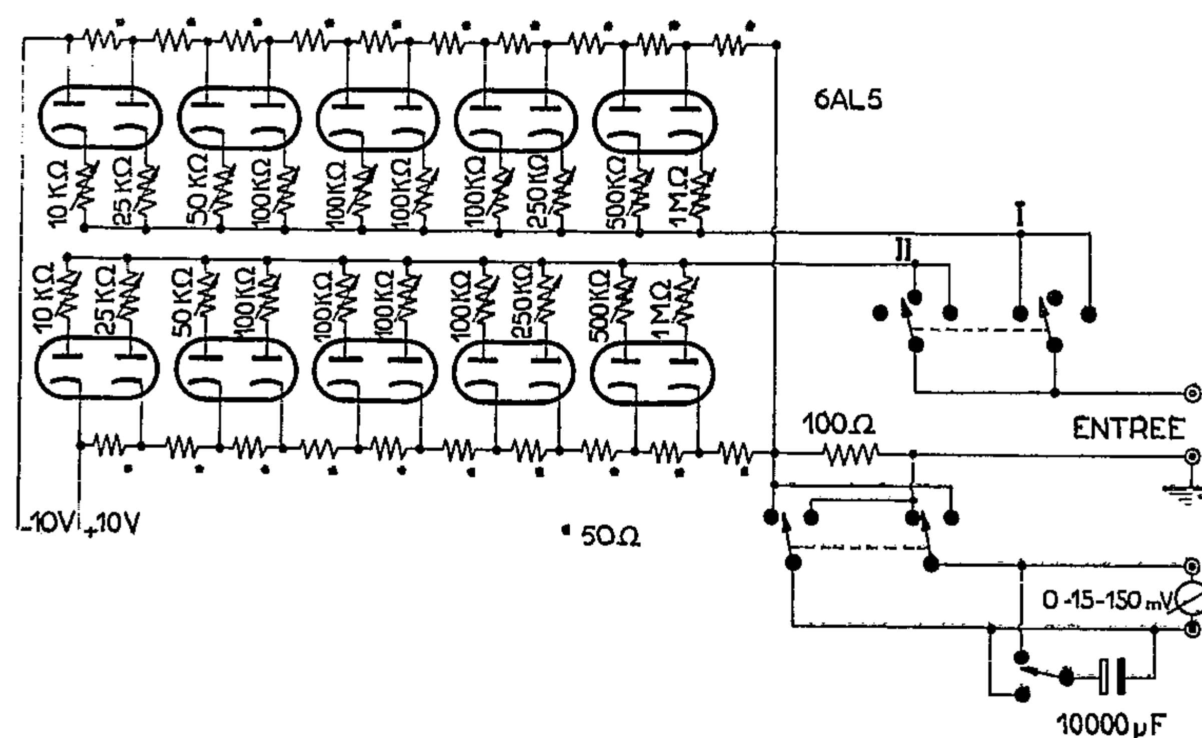


Fig. 1.

possible des chaînes permet, avec simplement une tension d'entrée sinusoïdale, le réglage de la symétrie des chaînes et de leur réponse selon une loi cubique ainsi que l'étalonnage du millivoltmètre. Le circuit à cubes est relié à la sortie symétrique de l'amplificateur de l'anémomètre par un transformateur à cristaux orientés et les grandeurs mesurées sont $\overline{e^3}$ et $\overline{e^2}$, e étant le signal au secondaire du transformateur. Compte tenu des caractéristiques de l'amplificateur et de mesures de cubes moyens, par ailleurs calculables, l'erreur sur $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ semble devoir être inférieure à $\pm$ 5 %; pour des mesures près d'une paroi, nous pensons que la perturbation de l'échange de chaleur entre le fil et l'air n'introduit pas d'erreur supplémentaire; il n'a pas été apporté de correction de longueur de fil qui est sans doute peu importante.

Dans la région centrale de l'écoulement (*fig.* 2) de grandes valeurs négatives de $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ sont d'abord obtenues sur le bord des couches limites, alors indépendantes; ces valeurs sont du même ordre que celles qu'on peut déduire des courbes de probabilités indiquées dans [2]. Puis,

la décroissance rapide de $|\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}|$ avec x/D met en évidence, plus nettement que U/U_1 ou $\sqrt{\overline{u^2}}/u^*$, la réorganisation de l'écoulement après la rencontre des couches limites.

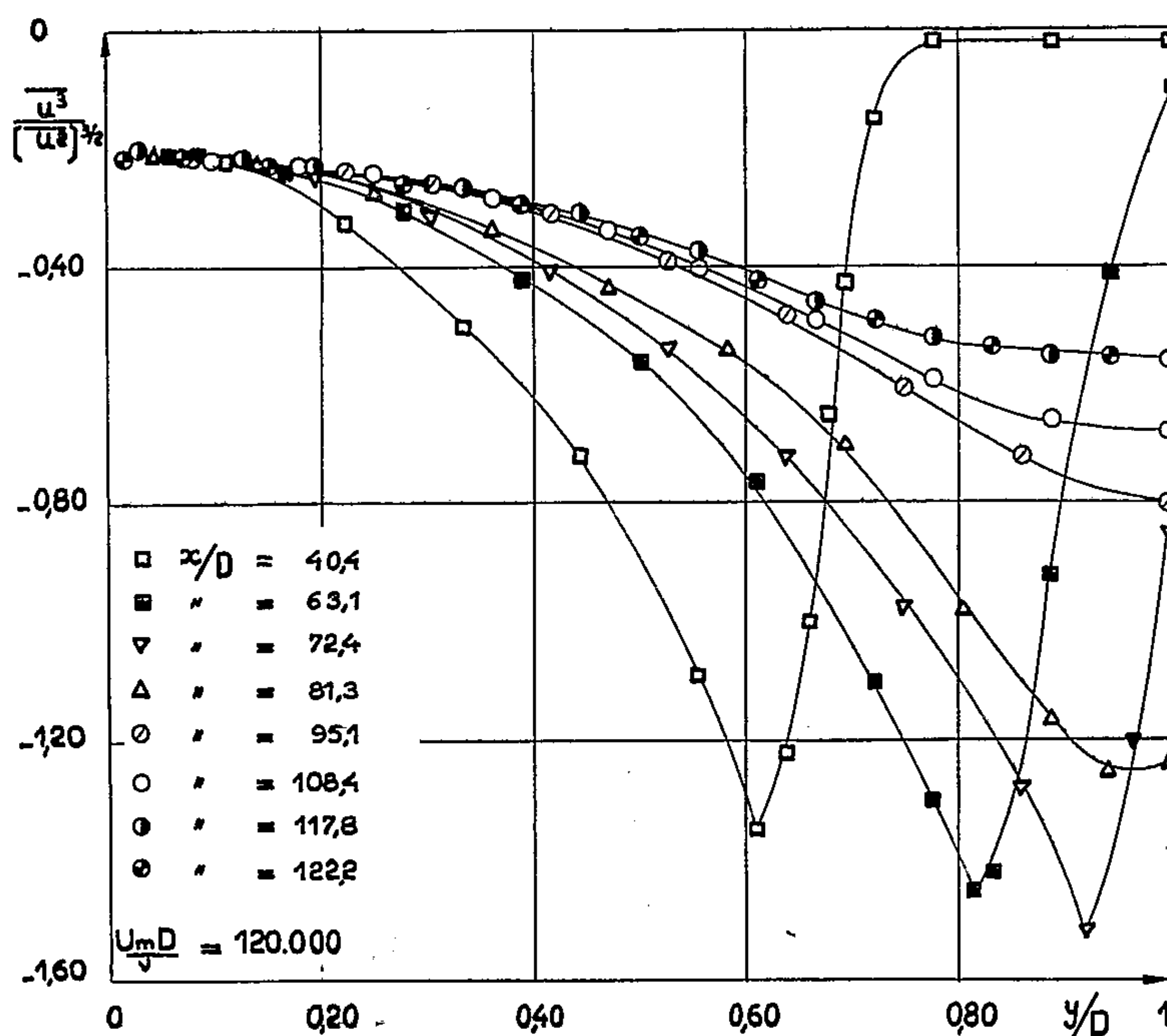


Fig. 2.

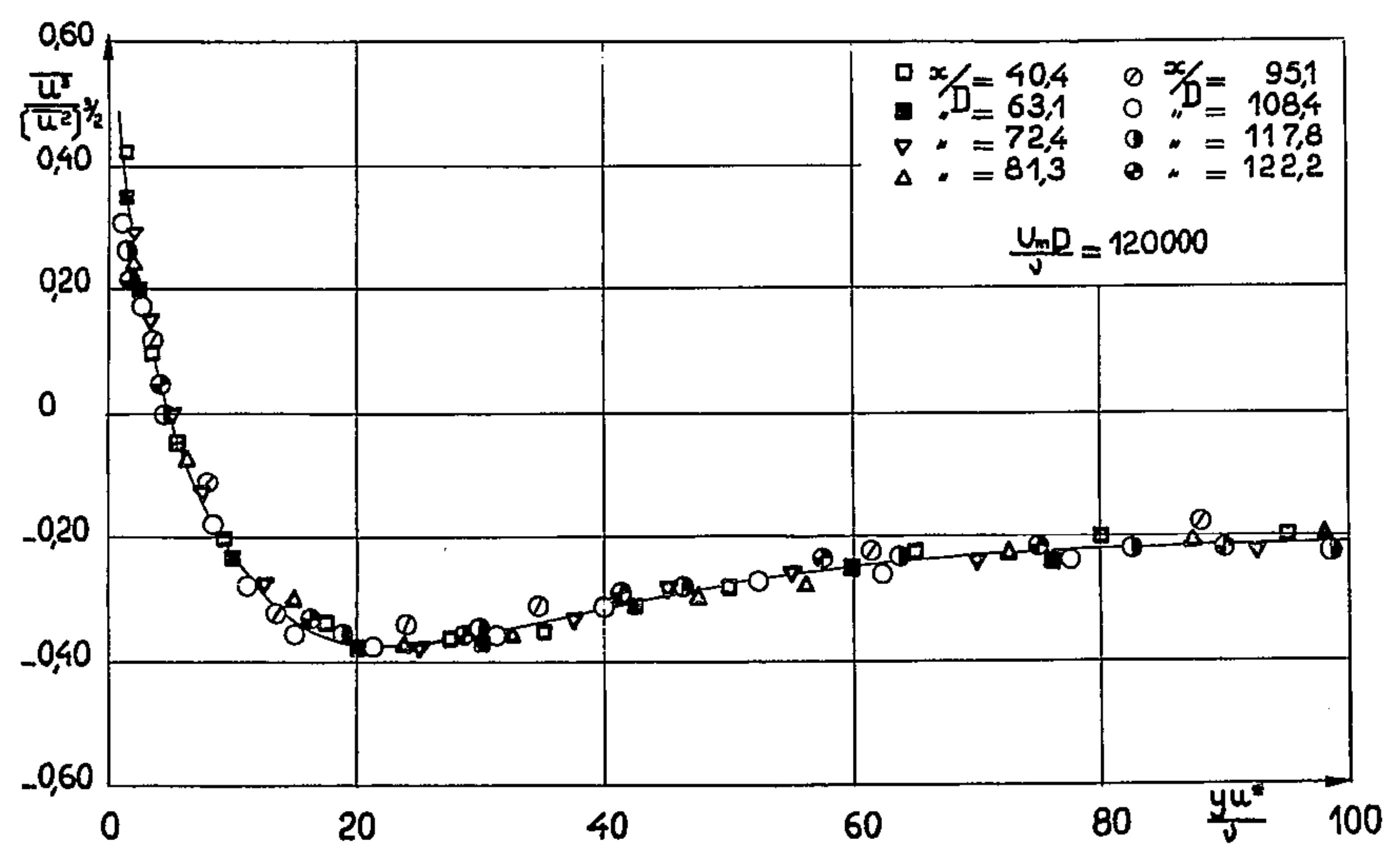


Fig. 3.

Vers $x/D = 120$, $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ demeure stationnaire; des mesures faites à $x/d = 160$ dans un autre tunnel de demi-largeur $d = 3$ cm [décrit dans (3), et ultérieurement allongé de 1,73 m] conduisent à des valeurs encore négatives et du même ordre; il semble donc que dans la probabilité de

distribution de u, une dissymétrie provenant de l'intermittence du bord des couches limites, subsiste en écoulement établi.

La figure 3 montre que la proximité d'une paroi semble imposer une dissymétrie à la probabilité de distribution de u; en particulier, pour $yu^*/\nu < 5$, le fait que les valeurs de $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ soient positives et l'observation de u à l'oscilloscope indiquent que pour les grandes amplitudes, les fluctuations positives sont pratiquement seules existantes et que pour les petites amplitudes les fluctuations négatives sont plus probables que les positives [*cf.* (3), (4)].

A $x/D = 120$, des mesures ont également été faites à $U_m D/\nu = 57\,500$ et $235\,000$: $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ semble être peu fonction du nombre de Reynolds près de la paroi et croître en valeur absolue avec lui dans la région centrale de l'écoulement, où une influence semblable a lieu sur certaines corrélations triples [*cf.* (5)].

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) R. Betchov, TN BN-30, University of Maryland, 1954.
(2) P. S. Klebanoff, *N. A. C. A.*, TR 1247, 1955.
(3) J.-P. Milliat, P. S. T., n° 335, 1957.
(4) J. G. Knudsen et D. L. Katz, Mc Graw-Hill Books, 1958.
(5) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR 1174, 1954.
(6) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Limite à la vitesse de la lumière d'un système particulier de paramètres d'Einstein-Kramers.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit la limite des deux derniers paramètres d'Einstein-Kramers définis dans une Note précédente [1].

1. Les développements (12) et (13) de [1] appliqués à la relation

$$\tau' a_\mu^{(3)} = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\, a_\alpha^{(1)} a_\beta^{(2)} (\tau' a_\nu^{(4)})$$

donnent

$$i\beta_\mu^{(4)} + \tau'^2 \delta_\mu^{(3)} = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\, a_\alpha^{(1)} a_\beta^{(2)} (\beta_\nu^{(4)} + i\tau'^2 \delta_\nu^{(4)}),$$

soit

$$(1) \qquad i\beta_\mu^{(4)} = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\, a_\alpha^{(1)} a_\beta^{(2)} \beta_\nu^{(4)},$$

$$(2) \qquad \delta_\mu^{(3)} = i\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\, a_\alpha^{(1)} a_\beta^{(2)} \delta_\nu^{(4)};$$

l'expression (2) donne, pour les composantes de temps et d'espace,

$$(3) \qquad -\delta_0^{(3)} = \vec{\delta}^{(4)}.(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}),$$

$$(4) \qquad \delta_i^{(3)} = -\delta_0^{(4)}(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)})_i - a_0^{(2)}(\vec{\delta}^{(4)} \wedge \vec{a}^{(1)})_i - a_0^{(1)}(\vec{a}^{(2)} \wedge \vec{\delta}^{(4)})_i;$$

où le point indique le produit scalaire, $\wedge$ le produit vectoriel et la flèche signifie qu'on se limite aux composantes d'espace.

En partant de

$$\tau' a_\mu^{(4)} = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\, a_\nu^{(1)} a_\alpha^{(2)} a_\beta^{(3)}$$

on aurait abouti de la même façon aux deux expressions

$$(5) \qquad -\delta_0^{(4)} = \vec{\delta}^{(3)}.(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}),$$

$$(6) \qquad \delta_i^{(4)} = -\delta_0^{(3)}(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)})_i - a_0^{(2)}(\vec{\delta}^{(3)} \wedge \vec{a}^{(1)})_i - a_0^{(1)}(\vec{a}^{(2)} \wedge \vec{\delta}^{(3)})_i;$$

on a, en outre, démontré [1] que $\delta_0^{(4)} = 0$.

Dans ces conditions, (5) admet deux solutions possibles :

$$(7) \qquad \vec{\delta}^{(3)} = \lambda \vec{a}^{(1)} + \mu \vec{a}^{(2)},$$

$$(8) \qquad \vec{\delta}^{(3)} = 0.$$

Nous allons montrer que (7) conduit à une impossibilité et que seule la solution triviale (8) convient.

2. Il faut déterminer les valeurs de λ et μ dans (7) : la multiplication scalaire de (4) successivement par $\vec{a}^{(1)}$ et $\vec{a}^{(2)}$ donne, à cause de (3),

$$(9) \qquad \vec{\delta}^{(3)}.\vec{a}^{(1)} = a_0^{(1)} \delta_0^{(3)}, \qquad \vec{\delta}^{(3)}.\vec{a}^{(2)} = a_0^{(2)} \delta_0^{(3)}.$$

Comme $a_\mu^{(1)} a_\mu^{(1)} = a_\mu^{(2)} a_\mu^{(2)} = 1$ et $a_\mu^{(1)} a_\mu^{(2)} = 0$, (7) porté dans (9) fournit le système

$$(10) \qquad \begin{cases} \lambda + \lambda (a_0^{(1)})^2 + \mu a_0^{(1)} a_0^{(2)} = a_0^{(1)} \delta_0^{(3)}, \\ \lambda a_0^{(1)} a_0^{(2)} + \mu + \mu a_0^{(2)} a_0^{(2)} = a_0^{(2)} \delta_0^{(3)}, \end{cases}$$

dont la solution est immédiate :

$$(11) \qquad \lambda = a_0^{(1)}, \qquad \mu = a_0^{(2)}, \qquad \delta_0^{(3)} = 1 + (a_0^{(1)})^2 + (a_0^{(2)})^2;$$

avec $\vec{\delta}^{(3)}$, il est possible de calculer $\vec{\delta}^{(4)}$. La multiplication scalaire de (6) successivement par $\vec{a}^{(1)}$ et $\vec{a}^{(2)}$ donne

$$\vec{\delta}^{(4)}.\vec{a}^{(1)} = \vec{\delta}^{(4)}.\vec{a}^{(2)} = 0,$$

ce qui entraîne

$$\vec{\delta}^{(4)} = \nu(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}).$$

ν est déterminé en portant (12) dans (3)

$$\begin{aligned} -\delta_0^{(3)} &= \nu(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}).(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}) = \nu[(\vec{a}^{(1)}.\vec{a}^{(1)})(\vec{a}^{(2)}.\vec{a}^{(2)}) - (\vec{a}^{(1)}.\vec{a}^{(2)})^2] \\ &= \nu[1 + (a_0^{(1)})^2 + (a_0^{(2)})^2] = \nu\, \delta_0^{(3)}, \end{aligned}$$

d'où

$$(12) \qquad \vec{\delta}^{(4)} = -(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}),$$

mais on a montré (1) que $\delta_\mu^{(3)}$ et $\delta_\mu^{(4)}$ satisfaisaient à

$$(13) \qquad i\beta_\mu^{(4)} \delta_\mu^{(3)} > 0,$$

$$(14) \qquad i\beta_\mu^{(4)} \delta_\mu^{(4)} > 0,$$

$$(15) \qquad i\beta_\mu^{(4)} (\delta_\mu^{(3)} - \delta_\mu^{(4)}) = 0;$$

or (14) s'écrit

$$(16) \qquad \vec{b}^{4}.\vec{\delta}^{(4)} > 0$$

et comme la composante de temps de l'expression (1) fournit la relation

$$(17) \qquad \vec{b}^{(4)}.(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}) = 1,$$

il apparaît que (12), (16), (17) sont incompatibles.

3. Examinons maintenant la solution triviale $\vec{\delta}^{(3)} = 0$. D'après (6), on a

$$(18) \qquad \delta_i^{(4)} = -\delta_0^{(3)}(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)})_i;$$

(15) est vérifié et, d'après (17), (13) et (14) le sont si $\delta_0^{(3)} < 0$.

On peut calculer $\delta_0^{(3)}$ en portant les développements de $\tau' a_\alpha^{(3)}$ et $\tau' a_\beta^{(4)}$ dans l'expression

$$(a_\mu^{(1)} a_\nu^{(2)} - a_\mu^{(2)} a_\nu^{(1)})\tau'^2 = \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}(\tau' a_\alpha^{(3)})(\tau' a_\beta^{(4)});$$

un calcul simple donne, pour les composantes d'espace du premier membre de cette relation,

$$\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)} = \vec{\delta}^{(3)} + \vec{\delta}^{(4)} - (\delta_0^{\prime(3)} + \delta_0^{\prime(4)})\,\vec{b}^{(4)}$$
$$= -\,\delta_0^{\prime(3)}\left(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)} + \vec{b}^{(4)}\right),$$

en faisant le produit scalaire par $\vec{b}^{(4)}$ compte tenu de (17) et de $\vec{b}^{(4)}\vec{b}^{(4)} = 1$, il vient

$$1 = -\,2\delta_0^{\prime(3)} \qquad \text{ou} \qquad \delta_0^{\prime(3)} = -\,\frac{1}{2}$$

qui est bien négatif, or, si l'on porte (18) dans (3), on trouve

$$\left(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}\right).\left(\vec{a}^{(1)} \wedge \vec{a}^{(2)}\right) = 1,$$

ce qui entraîne, d'après un calcul déjà fait,

$$(a_0^{\prime(1)})^2 + (a_0^{\prime(2)})^2 = 0,$$

d'où

$$(19) \qquad a_0^{\prime(1)} = a_0^{\prime(2)} = 0.$$

Il apparaît donc qu'à la vitesse de la lumière, les composantes de temps des pseudo-vecteurs (au sens de Weyssenhöff) $a_\mu^{\prime(1)}$ et $a_\mu^{\prime(2)}$ sont nulles, de sorte que si l'on appelle $b_k^{\prime(1)}$ et $b_k^{\prime(2)}$ les limites de $a_\mu^{\prime(1)}$ et $a_\mu^{\prime(2)}$ à la vitesse de la lumière ils satisfont aux relations :

$$b_k^{\prime(1)} b_k^{\prime(1)} = b_k^{\prime(2)} b_k^{\prime(2)} = 1, \qquad b_k^{\prime(1)} b_k^{\prime(2)} = 0$$

et comme $b_k^{\prime(4)} b_k^{\prime(4)} = 1$, $b_k^{\prime(1)} b_k^{\prime(4)} = b_k^{\prime(2)} b_k^{\prime(4)} = 0$, on peut écrire

$$\lim_{v=c} \{ a_\mu^{\prime(\xi)} \} \sim \{ b_k^{\prime(r)} \} \qquad (\mu, \xi \sim 1, 2, 3, 4;\ k \sim 1, 2, 3;\ r \sim 1, 2, 4),$$

le système des quatre quadrivecteurs orthonormés est devenu un système de trois vecteurs tridimensionnels orthonormés.

(*) Séance du 4 mai 1959.
([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2731.

ÉLECTRICITÉ. — *Variation de la température de transition des alliages supraconducteurs du lanthane et des autres terres rares avec le spin du soluté.* Note (*) de MM. **Alexei Maradudin** et **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

Des expériences récentes de B. T. Matthias et al. [1] ont montré que la température de transition du lanthane supraconducteur est abaissée, quand une fraction déterminée des atomes de lanthane est remplacée par ceux d'une autre terre rare, d'une quantité dépendant du spin de l'atome dissous. Cet effet peut être expliqué [2] si l'on considère l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons $4f$.

1. $\vec{S}_i$ étant le spin de l'atome étranger dont le rayon vecteur est $\vec{g}_i$, cette interaction peut s'écrire

$$(1)\quad H_3 = \frac{1}{2}\sum_{\vec{k},\vec{k}',i} J(\vec{k},\vec{k}')\, e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{g}_i}\left[S_i^{(0)}\left(a^*_{\vec{k}_+}a_{\vec{k}'_+} - a^*_{\vec{k}_-}a_{\vec{k}'_-}\right) + S_i^{(+)}a^*_{\vec{k}_-}a_{\vec{k}'_+} + S_i^{(-)}a^*_{\vec{k}_+}a_{\vec{k}'_-}\right],$$

où $J(\vec{k},\vec{k}')$ est un élément de matrice de l'interaction; $S_i^{(0)}$, $S_i^{(\pm)}$ sont les composantes circulaires du spin $\vec{S}_i$, $a^*_{k_+}$, a_{k_+}, $a^*_{k_-}$, a_{k_-} les opérateurs de création et d'annihilation pour les états de Bloch $\vec{k}$ avec le spin $+$ ou $-$.

Les électrons de conduction sont décrits par l'hamiltonien de Bardeen, Cooper et Schrieffer [3] noté H. La discussion du calcul de la perturbation de H par H_3, conduit au résultat suivant. La partie de H_3 pour laquelle $\vec{k} = \vec{k}'$ doit être incluse dans l'hamiltonien d'ordre zéro (non perturbé) :

$$(2)\quad \tilde{H} = H + \frac{1}{2}\sum_{\vec{k},i} J(\vec{k},\vec{k}')\, S_i^{(0)}\left(a^*_{\vec{k}_+}a_{\vec{k}_+} - a^*_{\vec{k}_-}a_{\vec{k}_-}\right);$$

la partie restante H'_3 doit être considérée comme une perturbation pour $\tilde{H}$.

2. Utilisant la transformation canonique de Bogolioubov [4], on trouve que la bande d'énergie interdite c est solution de l'équation

$$(3)\quad \frac{1}{N(o)V} = \int_{-\hbar\omega}^{+\hbar\omega} \frac{d\varepsilon}{4\sqrt{\varepsilon^2+c^2}}\left\{\text{th}\,\frac{1}{2}\beta\left(\sqrt{\varepsilon^2+c^2}+\Delta\right) + \text{th}\,\frac{1}{2}\beta\left(\sqrt{\varepsilon^2+c^2}-\Delta\right)\right\},$$

$$(4)\quad \Delta = \frac{1}{2}J(S^{(0)})_{\text{moy}},$$

où N (o) est la densité des niveaux à la surface de Fermi pour le spin $+$, V est la constante d'interaction des électrons supraconducteurs, ε l'énergie mesurée à partir du niveau de Fermi, $\hbar\omega = k\Theta$, Θ étant la température de Debye du matériau, $\beta = 1/kT$. L'intégration est restreinte aux valeurs de ε telles que $\sqrt{\varepsilon^2+c^2} - \Delta$ soit positif. $(S^{(0)})_{\text{moy}}$ est la moyenne de la

composante du spin suivant Oz. En particulier la température de transition $T_c = (k\beta_c)^{-1}$ est donnée par

$$(5)\qquad \frac{1}{N(o)V} = \int_{\Delta}^{\hbar\omega} \frac{d\varepsilon}{2\varepsilon}\left[\text{th}\,\frac{1}{2}\beta_c(\varepsilon+\Delta) + \text{th}\,\frac{1}{2}\beta_c(\varepsilon-\Delta)\right].$$

La variation de T_c en fonction du spin $(S^{(0)})_{moy}$ est donnée en trait plein dans la figure 1, où T_c (o) est la température du lanthane pur ($\Delta = o$)

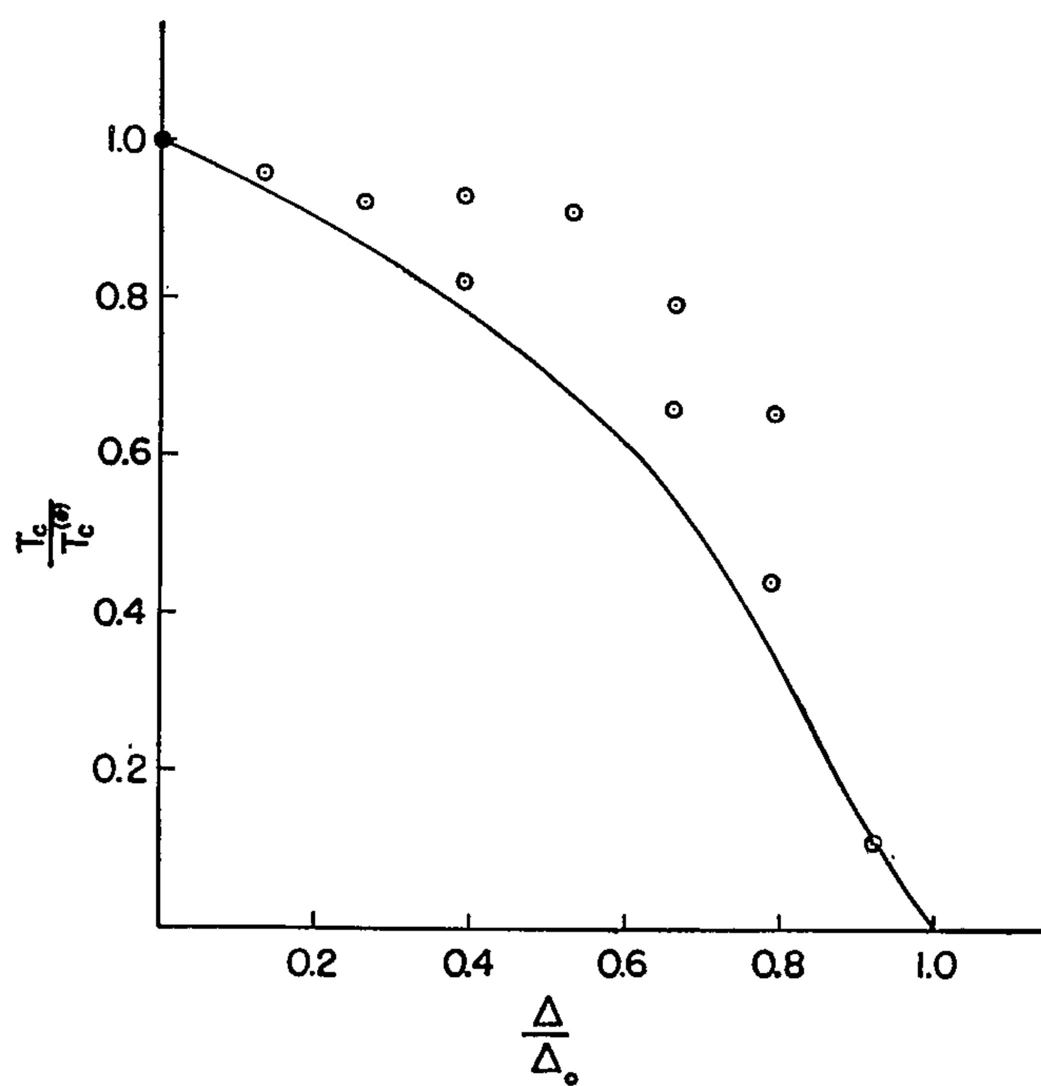


Fig. 1.

et Δ_0, la valeur de Δ pour laquelle T_c est nul, soit

$$(6)\qquad \Delta_0 = \hbar\omega\, e^{-\frac{1}{N(0)V}}.$$

Les points expérimentaux tirés du travail de Matthias et al. (1) sont représentés par des cercles.

3. La température de transition donnée par l'équation (5) est inchangée si l'on tient compte de la perturbation H'_3 à tous les ordres.

L'examen des fonctions thermodynamiques du système montre que la transition reste du second ordre malgré l'interaction contenue dans $\tilde{H}$.

Un exposé plus détaillé des résultats ci-dessus sera publié par ailleurs.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) B. T. MATTHIAS, H. SUHL et E. CORENZWIT, *Phys. Rev., Letters*, 1, 1958, p. 92; *Phys. Rev., Letters*, 1, 1958, p. 449.

(2) Deux explications de cet effet ont déjà été proposées par G. S. ANDERSON et S. LEGVOLD, *Phys. Rev., Letters*, 1, 1958, p. 322, et H. SUHL et B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev.*,

Letters, 2, 1959, p. 5, et *Phys. Rev.* (sous presse). Cependant, les hypothèses et les résultats exposés ci-dessus sont différents de ceux des auteurs précités.

(3) J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1175.

(4) N. N. BOGOLIOUBOV, D. N. ZUBAREV et YU. A. TCHERKOVNIKOV, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 117, 1957, p. 788. *Cf.* aussi : *Joint Inst. for Nuclear Research Dubna*, 1958, *A new method in the theory of superconductivity*, p. 67-69.

(*Institute for Fluid Dynamics et Physics Department,*
University of Maryland,
College Park, Maryland, U. S. A.;
Institut Fourier, Université de Grenoble.)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés optiques des couches minces photoélectriques. Cas des couches microcristallines de sulfure de plomb.* Note (*) de M. **Vladimir Schwetzoff**, présentée par M. André Danjon.

Ayant précédemment montré que le facteur de réflexion du PbS *oxydé* correspond à un indice de 2, l'auteur calcule les propriétés optiques sur un modèle qui permet d'expliquer les résultats de ses prédécesseurs. Il confirme expérimentalement que l'oxydation de sensibilisation réduit les interférences et constate qu'elle accroît l'absorption : il y a *accroissement concomitant* de celle-ci et de la sensibilité.

On sait que le PbS cristallin présente un seuil d'absorption vers 3 μ, qui se déplace avec la température, et qu'il est très peu photoconducteur, contrairement aux couches microscristallines, qui deviennent photoconductrices après oxydation, le seuil de sensibilité se déplaçant alors avec la température identiquement au seuil d'absorption du PbS cristallin non oxydé. L'existence d'un seuil d'absorption dans les couches microcristallines de PbS *oxydé* ayant été constatée par P. Vernier ([1]), T. S. Moss en a conclu ([2]) que « la chute de sensibilité est due à la chute d'absorption », impliquant une corrélation directe entre les deux propriétés (en contradiction avec P. Vernier lui-même qui ne concluait pas à un lien explicite). En fait, cette corrélation n'a jamais été établie expérimentalement sur une *même* couche et, tout au contraire, A. F. Gibson ([3]) trouve que l'absorption des couches microcristallines reste partout supérieure à 5.10^3 cm^{-1}; en outre, cet auteur n'a pas constaté les interférences de lames minces trouvées par P. Vernier. Il y a donc des contradictions, d'autant plus gênantes que ces auteurs constatent des désaccords entre leurs résultats et la relation de Fresnel.

Reprenant la question, nous avons récemment montré ([4]) (en concevant des méthodes qui permettent de mesurer la corrélation sur une *même région* d'une même couche), que les couches microcristallines évaporées de PbS oxydé que nous fabriquons *ne présentent pas de relation linéaire* entre la sensibilité et l'absorption, ni d'interférences prononcées, et que leur facteur de réflexion correspond à un indice voisin de 2 (et non de 4), valeur précédemment trouvée mais jugée anormale ([1]).

Comme nous l'avons dit ([4]), cette valeur ne nous paraît pas anormale quand on pense à la structure des couches *oxydées* où l'on a montré la présence de *lanarkite* $PbO.PbSO_4$ ([5]) dont l'indice est $n_D = 2$: nous pensons que les oxysulfures forment des pellicules antiréfléchissantes sur les grains de PbS ($n = 4$), d'où une structure en *couches alternées* aux propriétés optiques difficilement calculables du fait de la granulation.

Adoptons le modèle hypothétique d'une couche de PbS ($n = 4$) d'épaisseur z, limitée par deux pellicules de $n' = 2$, d'épaisseurs égales $z' \ll \lambda$ [$\cos 4\pi\,(nz'/\lambda) = 1$], supposées suffisantes pour que les facteurs de

réflexion vitreuse [1] des amplitudes soient $r_1 = (n' - 1)/(n' + 1)$, $r_2 = (n - n')/(n + n')$, etc. La transmission sera

$$T = (1 - r_1^2)(1 - r_2^2)(1 - r_3^2)(1 - r_4^2)(1 - r_5^2)\, e^{-kz}\, e^{-2k'z'}\, e^{-qd}\, |F|^2,$$

e^{-qd} étant le facteur de transmission du verre et F étant le facteur résultant de la somme vectorielle de Fresnel, soit, dans l'approximation des premières ondes réfléchies

$$F = 1 + r_3 r_4 e^{-k'z'} + r_4(1 - r_3)^2 e^{-k'z'} e^{-kz}[r_2 + r_1(1 - r_2)^2 e^{-k'z'}]\, e^{-4\pi j\frac{nz}{\lambda}},$$

d'où le contraste [rapport des maximums aux minimums [1]] :

$$\rho = \left[\frac{1 + r_3 r_4 e^{-k'z'} + r_4(1 - r_3)^2 e^{-k'z'} e^{-kz}[r_2 + r_1(1 - r_2)^2 e^{-k'z'}]}{1 + r_3 r_4 e^{-k'z'} - r_4(1 - r_3)^2 e^{-k'z'} e^{-kz}[r_2 + r_1(1 - r_2)^2 e^{-k'z'}]}\right]^2.$$

Notre hypothèse donne alors pour la transmission moyenne maximale T_0

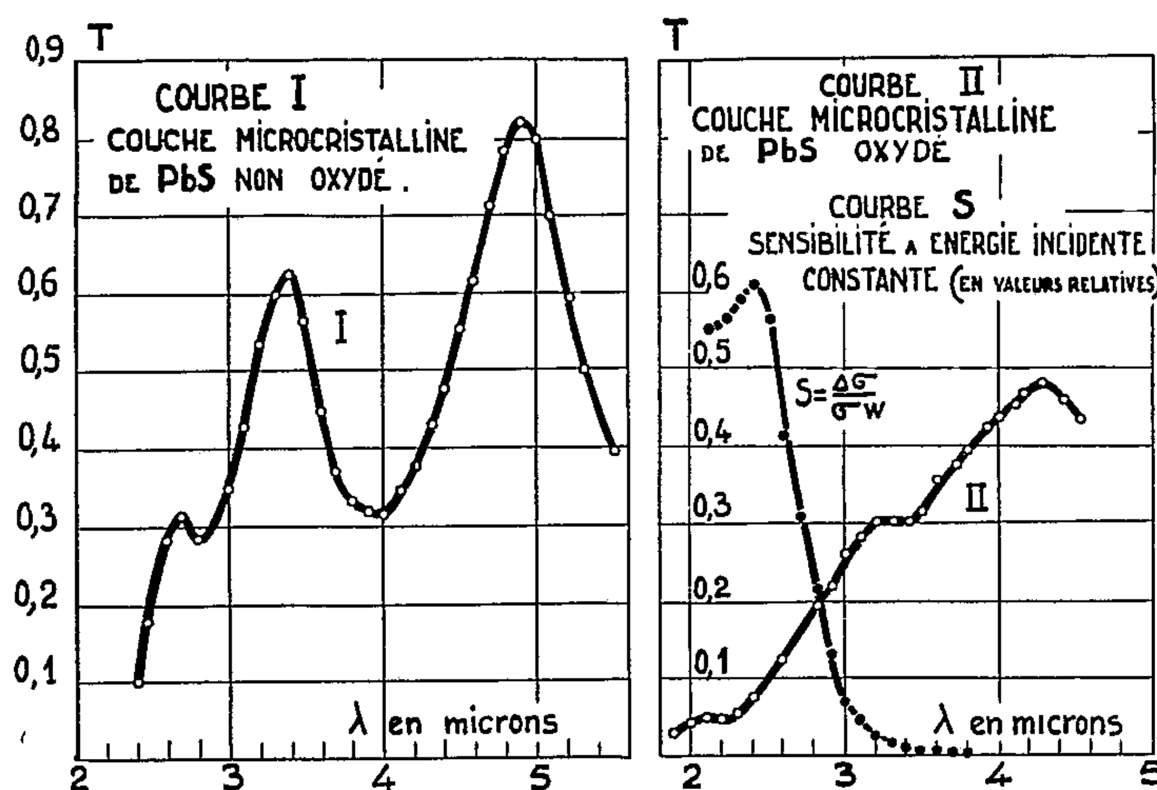


Fig. 1.

(où $e^{-kz} = e^{-k'z'} = 1$) $T_0 = 0{,}73$, le contraste maximal ρ_M (pour $e^{-kz} = 1$) allant de 1,12 à 1 quand $e^{-k'z'}$ tend de 1 à 0. Une couche totalement oxydée donnerait $T_0 = 0{,}83$, $\rho_M = 1{,}2$. Ceci peut expliquer le désaccord constaté par P. Vernier d'une transmission accrue et d'un contraste réduit par rapport aux valeurs théoriques du PbS pur ($n = 4$, $T_0 = 0{,}53$, $\rho_M = 3$) sans nécessiter l'hypothèse des couches rugueuses de A. F. Gibson.

Nous avons proposé de confirmer notre hypothèse en étudiant l'évolution des propriétés optiques et de la sensibilité au cours d'une oxydation de sensibilisation *progressive* d'une *même* couche, ce qui peut se faire le plus aisément sur les couches obtenues par dépôt *chimique*, car le procédé de sensibilisation des couches évaporées nécessite une resublimation qui interdit l'étude sur une même couche initiale, mais, faute de moyens, nous avons dû nous contenter de comparer entre elles des couches évaporées

diverses, en essayant, toutefois, de leur donner des épaisseurs voisines (appréciables par les interférences).

Nos mesures de transmission sont faites par comparaison avec une cellule sans couche afin de réduire l'absorption du verre :

$$T = (1 - r_1^2)(1 - r_2^2)(1 - r_3^2)(1 - r_4^2)(1 - r_5^2)^{-1} e^{-kz} e^{-2k'z'} e^{-q(d-d_e)} |F|^2.$$

La courbe I confirme les valeurs théoriques et nous permet d'affirmer que les couches microcristallines de PbS non oxydé obtenues par évaporation sous vide ont bien l'indice $n = 4$ du PbS cristallin et que leur diffusion est faible. Leur photoconduction est inappréciable.

La courbe II concerne une couche oxydée par le procédé qui fait apparaître la sensibilité (courbe S de $\Delta\sigma/\sigma W$) ; le contraste ρ est effectivement très réduit, mais comme on constate également une baisse de $e^{-kz} e^{-2k'z'}$, qui agit sur ρ en même temps que les réflexions, notre expérience ne confirmerait notre hypothèse en toute rigueur qu'après discrimination ([4]). Nos résultats sur les couches oxydées semblent en meilleur accord avec ceux de A. F. Gibson qu'avec ceux de P. Vernier, dont les couches étaient peut-être oxydées différemment.

Il y a donc *accroissements concomitants* de la sensibilité et de l'absorption, mais avant de conclure à une corrélation nous nous proposons de faire le départ entre les absorptions moléculaire (formation de corps absorbants) ou électronique (transitions) et l'absorption structurale (réflexions intergranulaires) par recours à la microscopie et à la diffraction électroniques ([5]), ([6]) ou aux rayons X, ainsi qu'à la mesure de la diffusion.

En résumé, les couches oxydées photoconductrices donnent des interférences moins prononcées que les couches non oxydées, peu photoconductrices : on ne peut donc mettre nettement en évidence par photoconduction les ondes stationnaires qui doivent exister à l'intérieur des couches; nous pensons néanmoins que, tout comme en photoémission ([7]) ces ondes peuvent être cause des ondulations qui affectent souvent les courbes spectrales de photoconduction.

(*) Séance du 11 mai 1959.

([1]) P. VERNIER, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 175.
([2]) T. S. MOSS, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 43, 1955, p. 1876.
([3]) A. F. GIBSON, *Proc. Phys. Soc.*, B, 63, 1950, p. 756.
([4]) V. SCHWETZOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2117.
([5]) H. WILMAN, *Proc. Phys. Soc.*, B, 60, 1948, p. 117.
([6]) H. PICK, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 253.
([7]) F. HLUCKA, *Z. Phys.*, 38, 1926, p. 589.

(*Observatoire de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du mécanisme des réactions d'ordre 2/3 en cinétique de décompositions endothermiques de solides pulvérulents. Hypothèse des grains sphériques.* Note de (*) MM. **Pierre Barret**, **Rodolphe de Hartoulari** et **René Perret**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'assimilation des grains d'une substance cristalline en poudre à des sphères ne permet de donner, comme nous l'établissons par le calcul, une explication de la valeur $n = 2/3$ de l'ordre que dans un nombre trop restreints de cas. Une hypothèse complémentaire sur la progression de la réaction à l'échelle du tas doit être envisagée.

La valeur $n = 2/3$ de l'ordre en fonction du temps apparaît assez généralement dans l'équation de vitesse de décomposition endothermique dans le vide de solides pulvérulents ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Nous avons nous-même obtenu une telle valeur dans la décomposition thermique de $CuBr_2$ avec R. Perret ([5]) et dans celles des ammoniacates et notamment de $CaBr_2$, NH_3, avec R. de Hartoulari ([6]). S. J. Teichner ([4]) propose une interprétation de cette valeur. Suivant cet auteur, on peut assimiler chaque grain de l'échantillon à une sphère. L'interface réactionnelle progresse depuis l'extérieur de la sphère vers l'intérieur avec une vitesse constante. L'auteur pense que les écarts observés à la valeur 2/3 pourraient provenir de la non-sphéricité des particules.

Nous nous proposons d'étudier la validité de cette hypothèse et de voir si les conditions qui en découlent sont compatibles avec les observations expérimentales. En effet, si la vitesse v de la réaction à chaque instant est proportionnelle à l'aire réactionnelle totale S, on peut écrire $v = K_1 S$. Mais si la vitesse est en même temps fonction de la puissance 2/3 de la masse ou, en supposant les grains homogènes, du volume total V de l'échantillon, c'est-à-dire $v = K_2 V^{2/3}$, la relation $S^3/V^2 = (K_1/K_2)^3 = \text{Cte}$ doit être à chaque instant vérifiée.

En admettant que l'interface totale soit la somme des interfaces réactionnelles des grains et le volume total, la somme des volumes des grains, on obtient $S^3/V^2 = 3.6\pi\left(\sum r_i^2\right)^3 / \left(\sum r_i^3\right)^2$; $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_i, \ldots$ sont les rayons des différents grains assimilés à des sphères.

Posons $y = \left(\sum r_i^2\right)^3 / \left(\sum r_i^3\right)^2$. Pour que cette fonction soit constante par rapport au temps, il faut que sa dérivée soit nulle :

$$y'_t = \frac{6\left(\sum r_i^3\right)^2\left(\sum r_i^2\right)^2\left(\sum r_i r'_i\right) - \left(\sum r_i^3\right)\left(\sum r_i^2\right)^3\left(\sum r_i^2 r'_i\right)}{\left(\sum r_i^3\right)^4}.$$

Le numérateur est nul si

$$\left(\sum r_i^3\right)\left(\sum r_i r'_i\right) = \left(\sum r_i^2\right)\left(\sum r_i^2 r'_i\right). \tag{1}$$

Pour pouvoir utiliser cette relation, il est nécessaire d'émettre une hypothèse sur la loi de variation des rayons r_i des interfaces avec le temps.

Premier cas. — Admettons que les vitesses radiales de propagation des interfaces vers l'intérieur des grains ne dépendent que de leur nature chimique et non pas de leurs dimensions et qu'elles soient égales entre elles et constantes. Cela se traduit par la relation

$$\frac{dr_i}{dt} = k, \qquad \text{d'où} \qquad r_i = r_{i_0} - kt.$$

Nous obtenons après élimination du facteur k dans les deux membres de la relation (1)

$$(2) \qquad \sum r_i^3 = \frac{\left(\sum r_i^2\right)^2}{\sum r_i}.$$

Si les rayons des différentes sphères sont quelconques, cette condition (2) n'est généralement pas satisfaite. Pour qu'elle le soit, il faudrait admettre que tous les grains ont des rayons égaux ou du moins qu'il en est approximativement ainsi statistiquement. Dans ce cas, la condition (2) est vérifiée pourvu que la progression des interfaces de tous les grains de même taille ait lieu rigoureusement en phase; c'est-à-dire, comme les vitesses radiales de propagation sont supposées identiques et constantes, que l'instant initial de la réaction soit le même pour tous les grains. Cela suppose une diffusion parfaite dans tout l'espace intergranulaire.

De plus, moyennant ces hypothèses, on devrait trouver l'ordre 2/3 quelle que soit la forme du tas et celle du récipient qui le contient.

Deuxième cas. — Supposons maintenant que les grains soient inégaux; la relation (1) pourrait être vérifiée dans un autre cas non fortuit quel que soit le temps t. Il suffirait qu'à chaque instant, les interfaces réactionnelles de chaque grain soient homothétiques de leur surface extérieure σ_0 par rapport au centre de chaque sphère, le rapport d'homothétie k étant le même pour tous les grains. C'est-à-dire à l'instant t : $r_i = kr_{i_0}$ et $dr_i/dt = r_{i_0}(dk/dt)$. En reportant ces valeurs dans la condition générale (1), on obtient

$$k^3\left(\sum r_{i_0}\right)^3 k\frac{dk}{dt}\left(\sum r_{i_0}^2\right) = k^2\left(\sum r_{i_0}^2\right) k^2\frac{dk}{dt}\left(\sum r_{i_0}^3\right).$$

Cette condition est donc vérifiée. On obtiendrait encore l'ordre 2/3 avec des grains inégaux à condition que le degré de progression $k = r_i/r_0$ de l'interface soit le même à chaque instant pour tous les grains. Il faudrait supposer, dans le cas simple où dk/dt est constant, que les vitesses radiales de propagation des interfaces sont d'autant plus grandes que les grains sont gros, ce qui relève d'un mécanisme chimique peu probable.

Si l'on confronte ces conséquences avec les observations expérimentales

on constate que cette théorie ne peut s'appliquer qu'à des cas assez exceptionnels.

Un tel mécanisme pourrait intervenir, par exemple, dans la décomposition thermique de grains relativement gros, en petit nombre et disposés dans une nacelle de telle façon que les espaces intergranulaires offrent une résistance pratiquement nulle au passage du gaz.

Mais, en fait, l'existence de l'ordre 2/3 ou d'une valeur approchée semble beaucoup plus fréquent que ne le laisse prévoir cette théorie.

Il paraît nécessaire de faire une hypothèse complémentaire sur la propagation de la décomposition à l'échelle du tas pour rendre compte d'un plus grand nombre de faits expérimentaux. C'est d'une telle hypothèse que nous nous efforcerons de tirer les conséquences dans une prochaine publication.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) GREGG et RAZOUK, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 836.

(2) HUTTIG, MILLER et LEHMAN, *Z. Phys. Chem.*, B 19, 1932, p. 1.

(3) S. Z. ROGINSKII et T. F. TSELLINSKAÏA, *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 21, 1947, p. 919; 22, 1948, p. 11; *Acta Physicochim. U. S. S. R.*, 19, 1944, p. 225.

(4) S. J. TEICHNER, R. P. MARCELLINI et P. RUE, Academic Press. Inc., New-York, IV, 1957, p. 458.

(5) P. BARRET et R. PERRET, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1459.

(6) P. BARRET et R. DE HARTOULARI, Communication au *Congrès des Sociétés savantes*, Dijon, 1er avril 1959 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouveaux résultats sur la mesure de la tension superficielle des liquides en rotation.* Note (*) de MM. **Marius Borneas** et **Ioan Băbuţia**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des recherches expérimentales ont prouvé que la tension superficielle des liquides en rotation est différente de la valeur à l'état de repos (1), (2), (3), (4). Cet effet rotocinétique est, dans la plupart des cas, positif, c'est-à-dire que la valeur en rotation est plus grande que la valeur en repos. Des expériences quasi qualitatives ont démontré que quelques liquides, dans certains domaines de température, présentent un effet négatif, c'est-à-dire que la valeur de la tension superficielle en rotation est plus petite (3). Il fallait donc procéder à des recherches quantitatives concernant l'influence de la température sur le phénomène.

Dans la Note présente, nous donnons les résultats des mesures effectuées sur le glycol, dans des conditions précisées antérieurement (4). Nous avons choisi le glycol pour les raisons suivantes : En premier lieu il présente un effet rotocinétique négatif prononcé dans la zone de température considérée. De plus, il se montre le plus tranquille dans les mesures en rotation, où, sans précautions spéciales, peuvent apparaître de légères oscillations de l'anneau.

Dans la figure, nous avons représenté les angles à la rupture des liquides en repos et en rotation (la vitesse périphérique du liquide au long de l'anneau étant 7,54 cm/s), en quatre séries d'expériences, dans des périodes de temps différentes. Les mesures en repos et en rotation ont été effectuées alternativement, durant la montée de température.

De l'examen des courbes, comprises entre les températures 6 et 14° C, on peut constater :

a. les mesures statiques concordent, en général, avec la formule de Eötvös-Ramsay-Shields;

b. les valeurs rotocinétiques ne sont pas des fonctions linéaires de la température;

c. dans un certain intervalle de température l'effet rotocinétique subit une inversion;

d. la température à laquelle se produit l'inversion n'est pas toujours rigoureusement la même. Cela indique que la valeur de la température ne détermine pas à elle seule l'inversion.

Ayant constaté que dans les quatre cas représentés le liquide a été refroidi jusqu'à des températures différentes, nous avons répété les expériences dans de nombreux cas, notant à la fois le point d'inversion. Les résultats se trouvent dans le tableau I.

On observe que par le refroidissement à des températures au-dessous

de 9° C les points d'inversion sont obtenus dans un petit intervalle, à deux

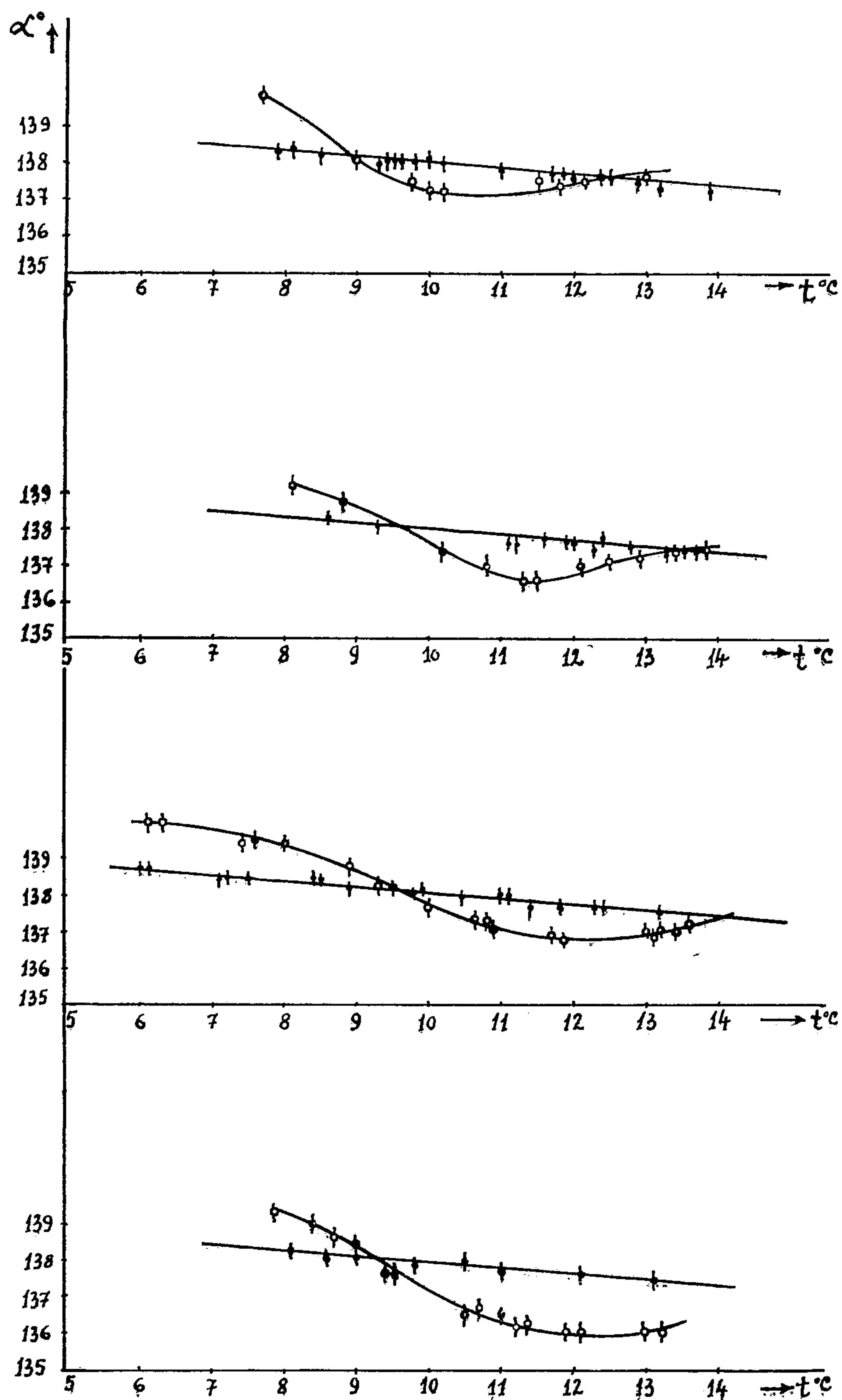


Fig. 1.

exceptions près. Dans ces cas, il se produit une inversion plus tardive, l'effet redevient ensuite positif pour s'inverser une seconde fois.

TABLEAU I.

Température initiale ($t \pm 0,02^\circ$ C).	Température d'inversion ($t \pm 0,2^\circ$ C).	Température initiale ($t \pm 0,02^\circ$ C).	Température d'inversion ($t \pm 0,2^\circ$ C).
5,45	9,6	8,25	14,3; 17,5
5,95	9,0	8,40	9,6
6,35	9,5	8,80	9,6
7,10	9,5	10,90	16,4
7,70	10,5; 11,6	11,15	inversé
7,90	9,1	12,20	inversé
8,10	9,0		

D'où l'on peut conclure, qu'à part le traitement thermique antérieur du liquide il y a d'autres facteurs qui interviennent. L'étude de ces facteurs fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) M. BORNEAS et E. KALMAN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1710.
(2) M. BORNEAS et E. KALMAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 944.
(3) M. BORNEAS et E. KALMAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2256.
(4) M. BORNEAS et J. BABUTIA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1164.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une électrode de référence utilisable dans les milieux fondus entre* 960 *et* 1300° C. Note (*) de MM. **Marcel Rey**, **Georges Danner** et **Maurice Abraham**, présentée par M. René Perrin.

L'électrode est basée sur le système Ag^0/Ag^+. On fond sous argon de l'argent métallique et des sulfates alcalins dans une gaine de porcelaine étanche servant d'électrolyte de jonction. La prise de potentiel est faite avec un fil de platine en contact avec la phase gazeuse, mais sans contact avec les phases liquides. Les performances de cette électrode sont satisfaisantes jusqu'à 1300° C.

Les études électrochimiques nécessitent l'emploi d'électrodes de référence. A température ordinaire, on dispose, en pratique, des électrodes au calomel ou à chlorure d'argent. Cette dernière a pu être modifiée pour fonctionner jusqu'à 350° C [1]. Entre 350 et 950° C, diverses solutions ont été proposées [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]. Nous présentons ici une électrode de référence utilisable entre 960 et 1300° C.

Cette électrode (*fig.* 1) est facile à réaliser et à manipuler. Dans une gaine de céramique vitrifiée, on introduit de l'argent métallique et des sulfates alcalins additionnés de sulfate d'argent. Un fil de platine est ensuite installé au-dessus des réactifs, sans être en contact avec eux. La gaine est alors emplie d'argon et scellée au moyen d'une double soudure céramique-verre-métal. Tous les matériaux utilisés doivent être parfaitement propres et dégazés.

Cette électrode est destinée à fonctionner au-dessus du point de fusion de l'argent (F 960° C). Le fil de platine constitue le conducteur électronique et la gaine céramique l'électrolyte de jonction. Le potentiel est fixé par l'équilibre électrochimique entre les ions Ag^+ de la phase sulfates fondus et l'argent de la phase métallique et, à la température de fonctionnement de l'électrode, la conductibilité de la phase gazeuse est suffisante pour assurer la jonction électrique avec le fil de platine.

On peut envisager plusieurs variantes dans la construction pratique de cette électrode. Nos réalisations comportent une gaine de porcelaine Pythagoras contenant, avec l'argent métallique, soit K_2SO_4 pur (F 1076° C), soit l'eutectique K_2SO_4—Li_2SO_4 (F 535° C). Il n'est pas indispensable d'ajouter à l'avance Ag_2SO_4, car l'analyse chimique démontre qu'à l'équilibre il s'en est formé aux dépens de l'argent métallique, mais les réactions qui se déroulent dans l'électrode sont encore mal connues.

L'anion sulfate est préférable à l'anion chlorure, généralement utilisé dans les électrodes à plus basse température [2], [3], [4], [5], pour deux raisons :

— Nous avons remarqué que les électrodes connues au-dessous de 950° C sont plus stables, plus reproductibles et plus durables si l'on remplace les chlorures par les sulfates;

— Les sulfates sont moins volatils que les chlorures, et en vase clos leur décomposition reste très limitée.

Une électrode de référence doit être réversible, impolarisable, stable et reproductible. Nous avons vérifié que ces qualités étaient suffisantes pour permettre des mesures valables dans le domaine des températures étudiées.

La réversibilité a été contrôlée en faisant passer un petit courant dans un couple d'électrodes identiques en opposition. On vérifie que la seule différence de potentiel qui apparaît entre elles est due à la résistance ohmique, de l'ordre de $10^4\,\Omega$ vers 1100° C. (La courbe tension-courant de la figure 2 est linéaire et symétrique par rapport à l'origine.)

La polarisabilité a été mesurée en appliquant par exemple 1,5 V pen-

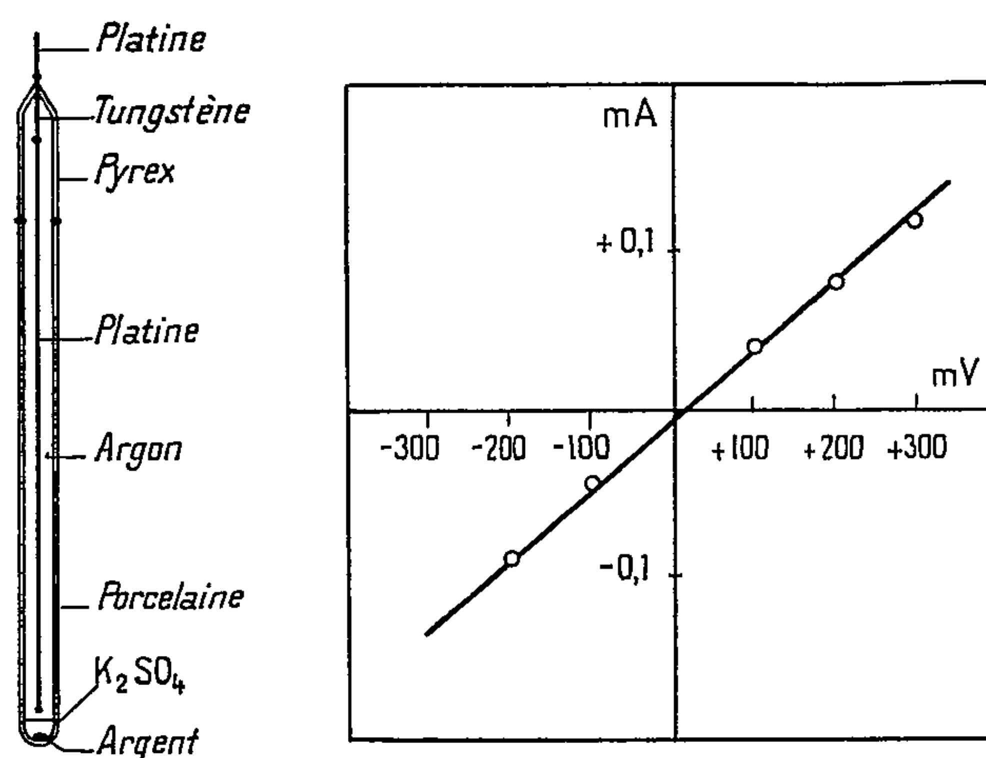


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe d'une électrode.
Fig. 2. — Courbe tension-courant à 1180° C.

dant 5 mn. On constate, après coupure du courant, que l'électrode revient à son potentiel initial à 10 mV près en moins de 1 mn.

La stabilité a été observée pendant des centaines d'heures. Les fluctuations restent inférieures à 25 mV. Cependant, la mise en équilibre initial nécessite quelques heures.

La reproductibilité a été étudiée sur un grand nombre d'électrodes. Si toutes les précautions indispensables à une fabrication correcte ont bien été observées, les électrodes ne diffèrent pas de plus de 20 mV entre elles.

Comme à température ordinaire, l'emploi de cette électrode pose le problème des potentiels de jonction, mais nous pensons que ces potentiels restent peu importants si l'on conserve un cation alcalin commun tout le long de la chaîne électrolytique.

L'électrode que nous présentons est donc définie actuellement à 25 mV près. Ceci est suffisant pour tracer des courbes de polarisation correctes.

Cette incertitude a déjà été réduite au cours de notre mise au point et nous envisageons des perfectionnements susceptibles de la diminuer encore notablement. De même, la limite supérieure d'emploi a été élevée progressivement jusqu'à sa valeur actuelle de 1300° C et nous pensons qu'il est possible de l'élever vraisemblablement jusqu'à 1500° C.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) M. BONNEMAY et R. PINEAUX, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1774.
(2) V. A. LAMB et R. J. LABRIE, *Nat. Bur. of Standards*, N. B. S. Report, 4746, 1er juillet 1956; 4881, 1er octobre 1956; 5100, 10 janvier 1957; 5205, 2 avril 1957.
(3) S. SENDEROFF et A. BRENNER, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 31-38.
(4) H. CORIOU, J. DIRIAN et J. HURE, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 479-480.
(5) S. N. FLENGAS et T. R. INGRAHAM, *Congrès d'Électrochimie*, Ottawa, septembre 1958.
(6) YU. K. DELIMARSKY et A. A. KOLOTTI, *Ukrain. Khim. Zh.*, 16, 1950, p. 438-446; 24, 1958, p. 146-151.
(7) M. V. SMIRNOV, S. F. PAL'GUEV et I. E. IVANOVSKIY, *Zh. Fiz. Khim.*, 29, 1955, p. 772-777.
(8) S. SENDEROFF et G. W. MELLORS, *Rev. Sc. Instrum.*, 29, 1958, p. 151-152.

(Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries d'Ugine, Services Centraux de Recherches, Laboratoire de Saint-Ouen.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation directe, à l'aide du microscope électronique de l'annulation mutuelle des dislocations au cours du recuit de restauration d'un alliage* Al-Mn *écroui*. Note (*) de MM. **Adrien Saulnier** et **Paul Mirand**, présentée par M. Georges Chaudron.

La micrographie électronique directe révèle les dislocations individuelles des parois de sous-grains d'un alliage écroui; les trajets de ces dislocations entre parois opposées peuvent être photographiés au cours du recuit. La disparition progressive d'une paroi par annulation de ses dislocations est observée ainsi que l'accroissement du libre parcours moyen qui en résulte.

Au cours d'essais d'emboutissage de tôles très minces d'alliage aluminium-manganèse, un recuit modéré d'adoucissement s'est révélé nécessaire pour augmenter les allongements et faciliter la mise en forme. Nous avons étudié cette restauration de la plasticité par la méthode d'examen direct dans le microscope électronique qui avait été précédemment utilisée par Berghezan et Fourdeux ([1]) à une étude analogue de l'aluminium non allié.

La tôle que nous avons utilisée avait la composition suivante : Fe, 0,63 %; Si, 0,16 %; Cu, 0,07 %; Mn, 1,16 %, le reste aluminium.

Elle avait été laminée à 16/100e de millimètre, recuite 12 h à 420° C, puis laminée à son épaisseur d'utilisation de 9/100e de millimètre. Les échantillons prélevés ont été amenés à une épaisseur de quelques centaines d'angströms par notre technique d'amincissement rapide ([2]) et examinés dans le microscope électronique en micrographie et microdiffraction.

La figure 1 représente la structure intragranulaire de l'alliage à l'état écroui. La microdiffraction électronique montre qu'il s'agit d'une coupe, parallèle au plan de base (001), d'un monocristal de solution solide α qui contient une inclusion sphérique de constituant $MnAl_6$. La frontière entre le sous-grain n° 1 et le sous-grain n° 2, est constituée par un petit nombre de dislocations, identifiables individuellement.

La plage, repérée par l'inclusion sphérique, n'évolue pratiquement pas en cours d'examen à l'aide d'un microfaisceau. Si l'on augmente l'ouverture du faisceau, le bombardement électronique élève la température et une évolution se produit : des dislocations se déplacent à grande vitesse dans leurs plans de glissement de frontière à frontière opposée. Les traces de ces déplacements demeurent visibles pendant quelques instants et peuvent être photographiées, comme l'ont montré les travaux de Bollmann et Hirsch. On les reconnaîtra sur la figure 2, sous forme de bandes parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$, intersections des plans $\{111\}$ avec le plan de coupe. La figure 3 montre que ces déplacements ont pour résultat de diminuer le nombre de dislocations du sous-joint entre les sous-grains nos 1

et 2, par un processus d'annulation mutuelle de dislocations situées dans un même plan de glissement ([3]), ([1]) et que les nouvelles dislocations issues des frontières peuvent alors traverser librement ce sous-joint. L'inflexion du trajet de la dislocation au passage de la frontière, est une mesure de la très légère désorientation entre sous-grains.

Lorsque le chauffage se prolonge, le sous-joint disparaît par annulation de toutes les dislocations de la paroi (*fig.* 4). Le processus se poursuit comme le montrent les très nombreuses traces visibles sur la micrographie.

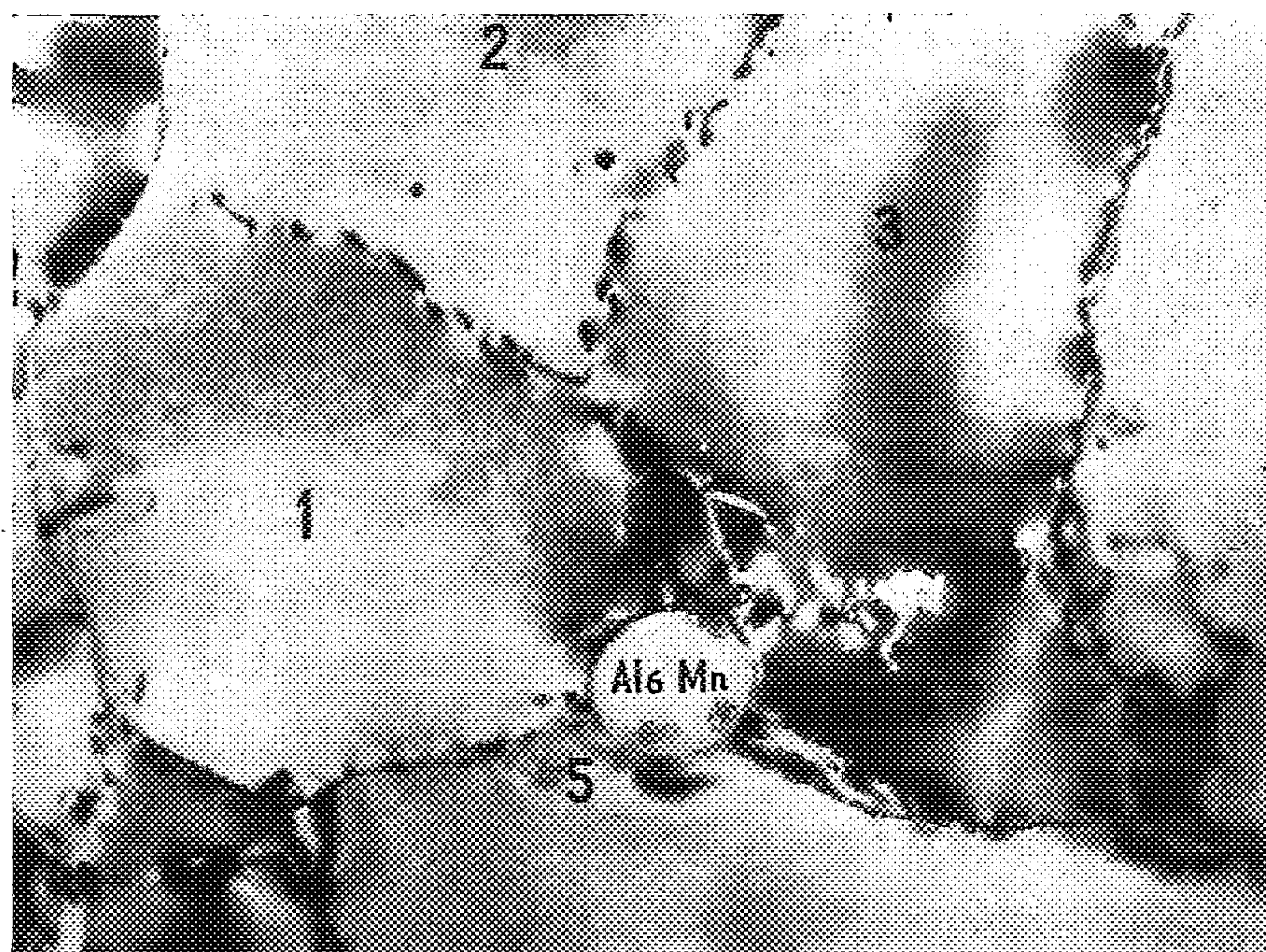
Il est permis de penser que la restauration de la plasticité doit être reliée à l'accroissement observé du libre parcours moyen des dislocations.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) A. Berghezan et A. Fourdeux, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1194.

(2) P. Mirand et A. Saulnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

(3) W. G. Burgers, *Proc. Roy. Acad. Sc.*, Amsterdam, 50, 1947, p. 452.



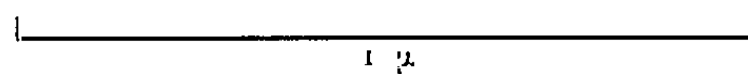


Fig. 1. × 60 000

Fig. 1. — Sous-structure à l'état écroui, à l'intérieur d'un monocristal de solution solide α. Coupe (001). (G × 60 000).
Parois de dislocations et cristal insulaire Al_6Mn.

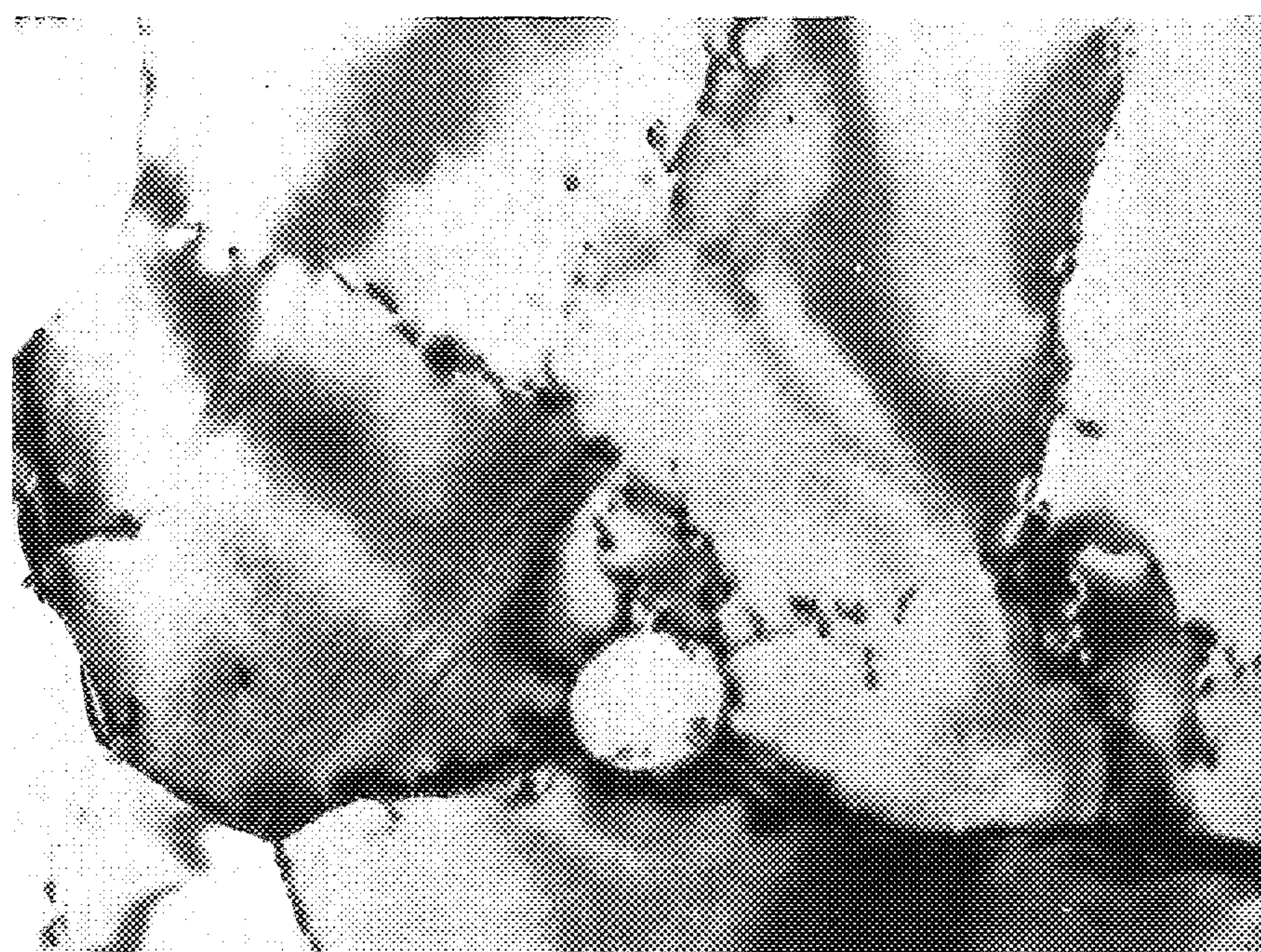


Fig. 2. — Au cours du chauffage, des dislocations traversent le sous-grain n° 1 de frontière à frontière. Les traces de ces déplacements sont visibles.

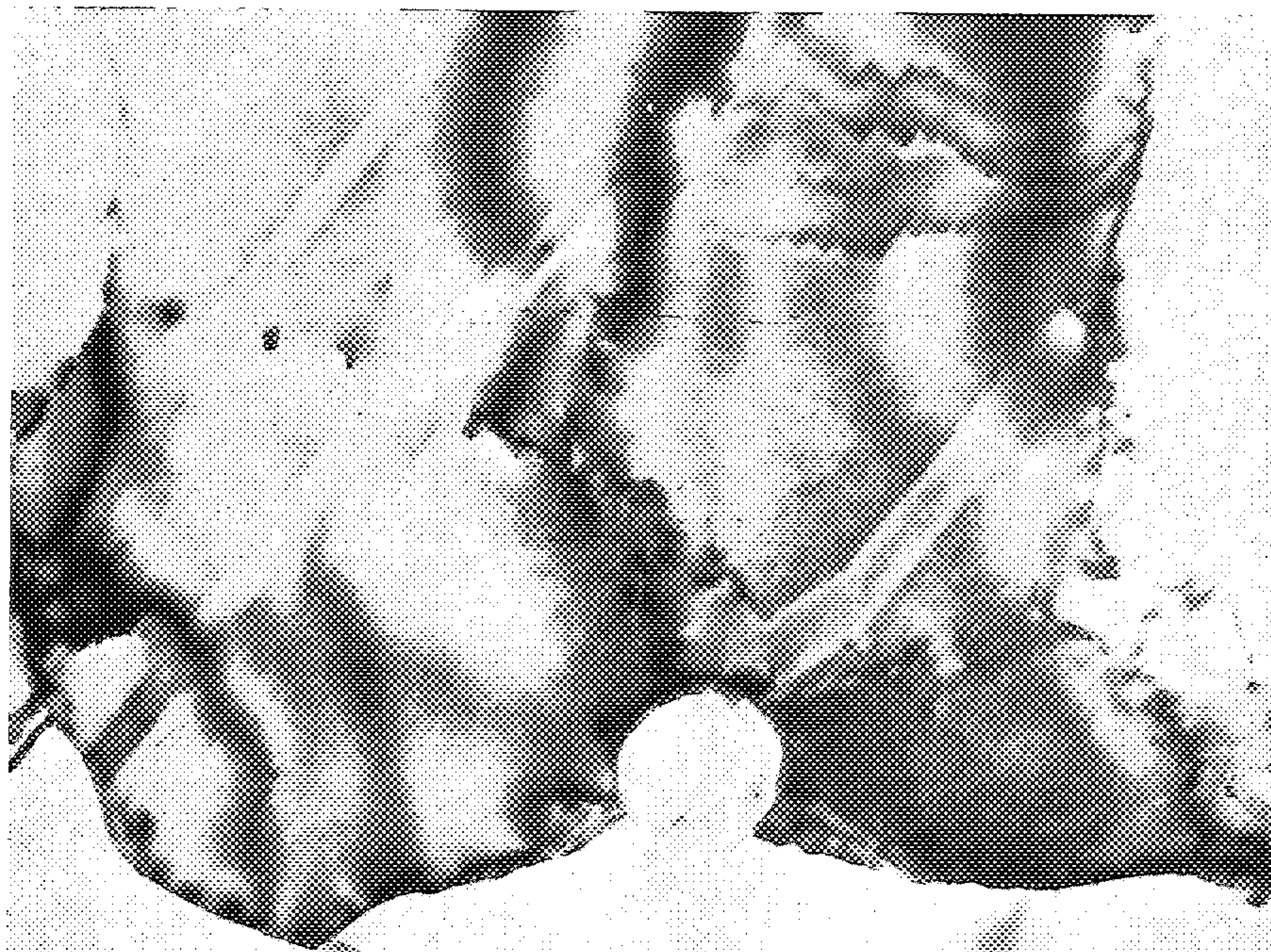


Fig. 3. — Le nombre de dislocations dans le sous-joint entre les sous-grains nos 1 et 2 a diminué. Les dislocations issues des parois opposées traversent librement ce sous-joint.

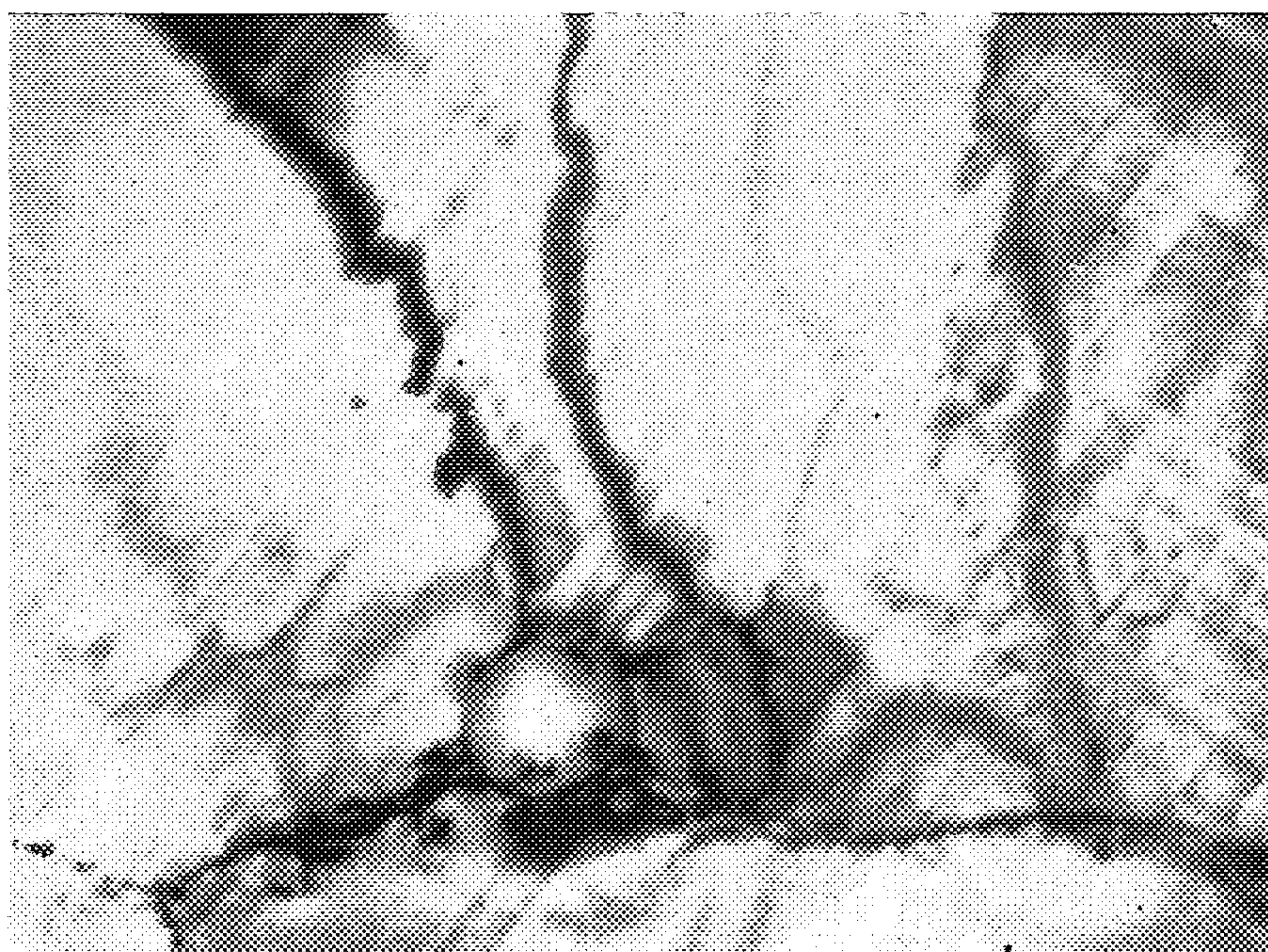


Fig. 4. — Le sous-joint entre les sous-grains nos 1 et 2 a disparu. De nombreuses dislocations continuent à traverser la préparation.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Transfert de matière entre phase liquide et phase vapeur dans une colonne de rectification.* Note (*) de M. **Louis Kaiser**, transmise par M. Paul Pascal.

Les expressions de la variation de la hauteur globale H_G de l'unité de transfert rapportée à la phase gazeuse, de la hauteur h_G de l'unité de transfert dans le film gazeux, de la hauteur h_L de l'unité de transfert dans le film liquide en fonction du régime d'écoulement sont présentées pour le domaine laminaire et pour le domaine turbulent.

Johnstone et Pigford [1] ont montré que l'expression de la hauteur globale H_G de l'unité de transfert

$$H_G = h_G + \overline{m} \cdot \frac{G}{L} \cdot h_L$$

en fonction des hauteurs de l'unité de transfert dans le film liquide h_L et dans le film gazeux h_G, de la valeur moyenne $\overline{m}$ de la pente de la courbe d'équilibre et des débits molaires du liquide L et de la vapeur G, due à Colburn [2], est applicable à la rectification.

Appelons y^* la composition de la vapeur en équilibre thermodynamique avec un liquide surmonté, dans la colonne de hauteur Z, d'une vapeur de composition y.

La hauteur globale $H_G = Z / \int_{y_1}^{y_2} dy/(y^* - y)$ est ici obtenue par intégration graphique, après détermination réfractométrique des compositions y_1 à la base et y_2 au sommet de la colonne.

Le système 1.2-dichloréthane-toluène conduit, pour les compositions moyennes de rectification $y_m = 0{,}25$ et $y_m = 0{,}65$ évaluées en fraction molaire de 1.2-dichloréthane, au tableau ci-dessous : où $\mathcal{R}_G$ est le nombre de Reynolds de la phase vapeur

$y_m = 0{,}25$.

$\mathcal{R}_G$...	1 298.	1 400.	1 500.	1 505.	1 593.	1 740.	1 760.	1 920.	1 960.	1 990.	2 820.
H_G.....	35,0	34,6	34,6	35,8	41,2	41,7	43,2	46,5	46,7	45,0	53,9
$\mathcal{R}_G$...	2 905.	3 220.	3 370.	4 500.	4 690.	5 590.	5 820.	6 026.	7 100.	8 049.	8 200.
H_G.....	58,4	54,6	54,0	62,5	63,0	65,0	65,0	65,5	68,0	73,5	70,0

$y_m = 0{,}65$.

$\mathcal{R}_G$...	1 070	1 145.	1 150.	1 160.	1 200.	1 235.	1 360.	1 377.	1 480.	1 530.	1 740.
H_G.....	31,7	31,0	29,2	31,6	27,0	31,4	31,4	32,0	36,8	39,0	43,2
$\mathcal{R}_G$...	1 740.	1 819.	2 030.	2 058.	2 200.	3 179.	3 300.	3 500.	3 780.	4 448.	4 790.
H_G.....	41,2	23,8	42,7	46,1	46,7	53,5	55,6	59,4	58,4	60,5	61,5
$\mathcal{R}_G$...	5 208.	6 549.	6 875.	7 050.	7 375.	7 950.	8 100.	8 600.	8 800.	9 000.	9 310.
H_G.....	62,5	66,1	65,0	67,4	67,4	70,0	67,4	68,6	68,6	70,0	70,0

D'où les courbes expérimentales à partir desquelles on peut déterminer h_L et h_G. En effet, on a sous reflux total l'expression $H_G = h_G + mh_L$ qu'il suffit d'appliquer dans des conditions expérimentales *différentes* 1 *et* 2 (m_1, $H_{G,1}$ et m_2, $H_{G,2}$) pour lesquelles h_L et h_G sont *constants* ($h_{L,1} = h_{L,2}$; $h_{G,1} = h_{G,2}$), pour être amené à un système de deux équations à deux inconnues h_L et h_G.

De telles conditions expérimentales sont réalisables. Les termes h_L et h_G ne dépendent, en effet, de façon appréciable, pour un tube vide de rectification et pour un mélange rectifié donnés, que du régime d'écoulement des phases en présence.

Cette méthode appliquée aux points pris sur les courbes expérimentales établies plus haut est résumée par le tableau ci-dessous :

$\mathcal{R}_G$...	3 750.	4 200.	4 550.	5 000.	5 500.	5 900.	7 500.	8 600.	10 000.
h_L......	2,00	2,17	2,34	2,50	2,68	2,84	3,34	3,84	4,15
h_G......	57,40	58,48	59,36	60,25	61,22	62,00	64,65	66,00	67,60

En tenant compte des valeurs du nombre de Schmidt Sc_G de la phase gazeuse et du diamètre d de la colonne, les lois empiriques de l'évolution des diverses hauteurs présentent les formes suivantes :

$\mathcal{R}_G$...	1 000 à 2 000.	3 600 à 10 000.	
H_G............	$0,12\, d\, \mathcal{R}_G^{0,89}\, Sc_G$	$37,8\; d\, \mathcal{R}_G^{0,19}\, Sc_G^{2/3}$ $86,2\; d\, \mathcal{R}_G^{0,20}\, Sc_G^{2/3}$	$(y_m = 0,65)$ $(y_m = 0,25)$
h_G............	$h_G = H_H$ (pratiquement)	$38,6\; d\, \mathcal{R}_G^{0,17}\, Sc_G^{2/3}$	-
h_L............	$h_L = 0$ (pratiquement)	$0,01\, d\, \mathcal{R}_G^{0,73}\, Sc_G$	-
	En fait : Existence d'une formule unique pour les deux domaines qui, en ce qui concerne *l'écoulement du liquide, sont laminaires.* Expression de la forme $0,01\, d\, \mathcal{R}_G^{0,73}\, Sc_G$.		

Quelle que soit la hauteur (H_G, h_G, h_L) qu'elles représentent, ces expressions révèlent le caractère commun suivant :

a. L'exposant unité de Sc_G caractérise l'écoulement laminaire; l'exposant 2/3 l'écoulement turbulent.

b. L'exposant unité de d apparaît dans les deux types d'écoulement.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) H. F. JOHNSTONE et R. L. PIGFORD, *Trans. Amer. Inst. Chem, Eng.*, 38, 1942, p. 25.

(2) A. P. COLBURN, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 35, 1939, p. 211.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures,*
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la phase non stœchiométrique* TiS_2 : *étendue du domaine et nature des défauts.* Note (*) de MM. **Yves Jeannin** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase non stœchiométrique de structure hexagonale qui inclut le composé TiS_2, a fait l'objet de diverses recherches parmi lesquelles celles de Biltz, Ehrlich et Meisel [1], et celles plus récentes de Ehrlich [2]. Dans le cadre d'une étude d'ensemble des domaines homogènes qui figurent dans le système titane-soufre, nous avons repris d'une manière approfondie l'examen de cette phase au moyen des rayons X.

Les échantillons étaient préparés par chauffage à 1000° C des éléments mis en proportion convenable dans une enceinte vide d'air. Le métal était de l'éponge de titane Du Pont de Nemours d'une pureté de 99,86 %. Le chauffage, prolongé pendant deux semaines, permettait l'obtention de produits bien homogènes et parfaitement cristallisés. On s'assurait après ce traitement, de la valeur du rapport S/Ti par l'analyse chimique; celle-ci consistait en un grillage oxydant du sulfure dans l'air à 900° C et pesée de l'oxyde TiO_2 formé.

L'examen aux rayons X comportait deux parties. D'une part, des diagrammes étaient réalisés avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée; un filtre en aluminium de 2/100e de millimètre d'épaisseur était placé sur le film photographique pour absorber le rayonnement de fluorescence diffusé. Les clichés obtenus de cette façon étaient presque totalement dépourvus de fond continu, condition très favorable pour déceler l'apparition de raies très faibles. D'autre part, la méthode Debye-Scherrer en retour avec étalon interne de chlorure de sodium était utilisée pour suivre avec une grande précision les variations des paramètres a et c de la maille hexagonale en fonction de la composition. L'erreur relative sur les valeurs de ces paramètres mesurés dans ces conditions était de 0,01 %.

Du côté riche en soufre, la température de préparation de 1000° C adoptée dans nos expériences ne permet pas d'atteindre la composition TiS_2; en effet, il intervient à cette température une décomposition de ces sulfures en sulfures inférieurs et en vapeur de soufre. Le composé le plus riche que nous ayons obtenu correspondait à un rapport S/Ti en atomes égal à 1,92. Dans le domaine homogène (*fig.* 1), les deux paramètres a et c de la structure hexagonale [3] décroissent quand le rapport S/Ti croît; il en est de même pour le rapport c/a et pour le volume de la maille. L'extrapolation des courbes de variation des paramètres jusqu'à la composition TiS_2 conduit à attribuer à ce composé les paramètres

$$a = 3{,}4049\ \text{Å}, \qquad c = 5{,}6912\ \text{Å}.$$

Des recherches entreprises à des températures inférieures permettront de se rapprocher de cette composition et de vérifier le bien-fondé de cette extrapolation.

La détermination de la limite de phase du côté pauvre en soufre pose un problème délicat. En effet, si l'on se basait pour fixer cette limite, sur la continuité des variations des paramètres, on serait amené à la situer au rapport S/Ti $\sim$ 1,70; le paramètre c subit en effet une discontinuité à cette composition. Il est à remarquer que ce rapport correspond précisément à la limite de phase annoncée par Ehrlich [2]. Cependant, l'examen attentif des diagrammes obtenus au monochromateur montre que, dès

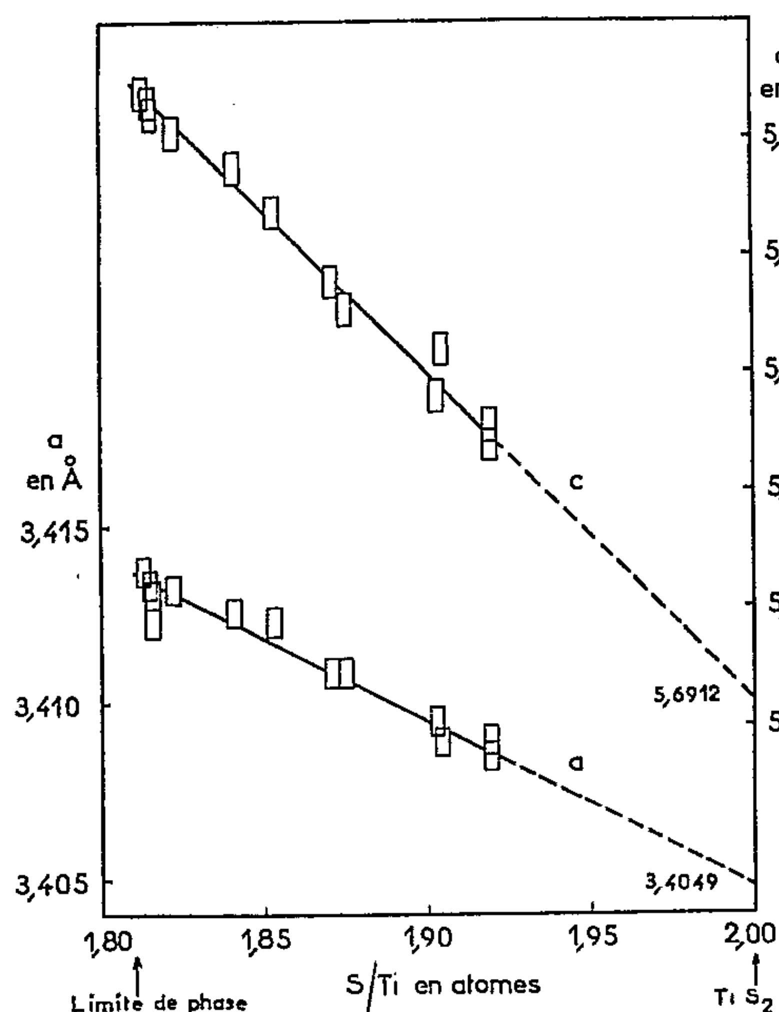


Fig. 1.

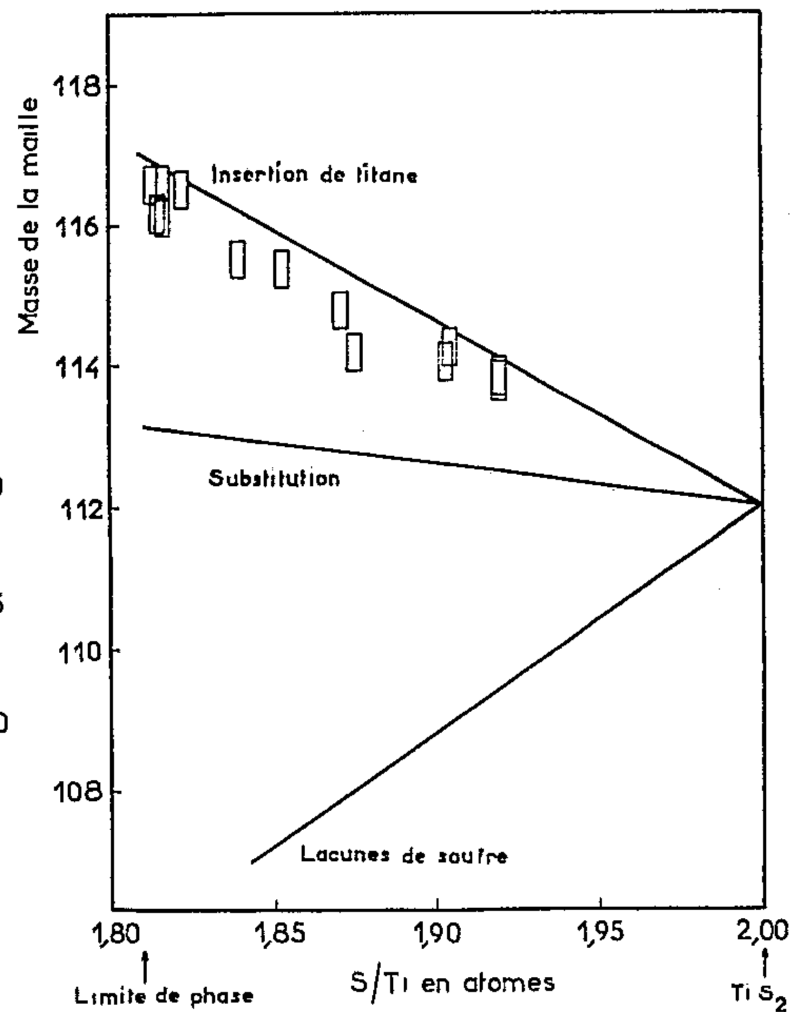


Fig. 2.

que le rapport S/Ti est devenu inférieur à la valeur 1,810, un certain nombre de raies nouvelles assez faibles apparaissent, se juxtaposant à celles de la phase TiS_2, sans que pour autant les paramètres de cette dernière cessent de varier. Ceci exclut donc l'existence d'un domaine biphasé au-delà de cette limite mais conduit à admettre que la phase TiS_2 se transforme en une phase de structure directement apparentée. Il est à noter que le diagramme de rayons X de cette dernière ne s'identifie pas à celui du sulfure non stœchiométrique Ti_2S_3 décrit par Hahn et Harder [4] et Wadsley [5]. Il paraît donc justifié de considérer la valeur 1,810 du rapport S/Ti comme la limite de stabilité de la structure caractéristique du composé TiS_2.

Il restait à déterminer la nature des défauts responsables de ces variations de composition. Les densités ont été mesurées dans ce but en utilisant la méthode de poussée hydrostatique dans le 1.1.2.2-tétrabromoéthane. La densité de ce liquide, de l'ordre de 2,97, est très voisine de celles des

sulfures, ce qui permet d'obtenir une bonne précision ; celles des sulfures varient de $3,357 \pm 0,003$ pour un rapport $S/Ti = 1,814$ à $3,293 \pm 0,003$ pour un rapport $S/Ti = 1,919$. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer une masse moléculaire correspondant à la maille cristallographique pour les différents rapports S/Ti. On a représenté sur la figure 2 les variations auxquelles il faudrait s'attendre pour cette masse moléculaire dans chacune des trois hypothèses fondamentales : lacunes de soufre, substitution du soufre par le titane, insertion de titane. La position des points expérimentaux montre sans ambiguité, que la variation de la composition est due à l'insertion de titane.

La nature des défauts de réseau ainsi élucidée semble parfaitement compatible avec la structure du composé TiS_2, du type CdI_2 ([3]). Celui-ci possède en effet un réseau lamellaire dont l'unité structurale est constituée par un plan de titane encadré par deux plans de soufre. Les ions supplémentaires de titane, élément de transition, peuvent s'insérer aisément entre les plans de soufre qui se font vis-à-vis, sans apporter de perturbation notable dans l'équilibre de l'édifice cristallin.

(*) Séance du 11 mai 1959.

([1]) W. Biltz, P. Ehrlich et K. Meisel, *Z. anorg. Chem.*, 234, 1937, p. 97.
([2]) P. Ehrlich, *Z. anorg. Chem.*, 260, 1949, p. 1.
([3]) V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze*, 8, Oslo, 1927.
([4]) H. Hahn et B. Harder, *Z. anorg. Chem.*, 288, 1957, nos 5-6, p. 241.
([5]) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 715.

(*Laboratoire de Chimie Minérale B, E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les différentes variétés du tétrafluorure de zirconium.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Bernard Gaudreau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Préparations et propriétés de deux variétés cristallines et d'une variété amorphe du tétrafluorure de zirconium.

Dans une Note précédente [1], nous avons signalé deux variétés cristallines du tétrafluorure de zirconium. La thermolyse du zirconium-pentafluorure d'ammonium $(NH_4)(ZrF_5)$ et la condensation de la vapeur de ZrF_4, au-dessous de 500° environ les a fournies.

Nous avons complété ce travail en étudiant ces deux variétés. Cela nous a conduits à découvrir une phase ZrF_4 solide qui n'a jamais donné de spectre de diffraction.

ZrF_4 est accessible par fluoruration de zirconium métallique, ZrO_2 ou $ZrCl_4$, en utilisant le gaz fluor, BrF_3 ou HF. Mais ces diverses opérations se distinguent par la variété obtenue et par sa pureté.

La préparation la plus pratique utilise la zircone et l'acide fluorhydrique 40 % à 100°; la solution laisse par évaporation à 200° un résidu de ZrF_4, H_2O cristallisé [2], dont la déshydratation est facile.

1° Le monohydrate, sous courant rapide d'azote ou d'air sec entre 250 et 600°, donne le fluorure anhydre β. La variété ZrF_4 α se manifeste intermédiairement de 450 à 600°.

La fluoruration directe du zirconium métallique en poudre, qui démarre brutalement vers 200°, avec forte exothermicité, donne ZrF_4 β. Il en est de même pour la zircone à 600°.

2° En plus de la thermolyse du pentafluorure d'ammonium, on obtient ZrF_4 α par action du gaz fluor sur $ZrCl_4$. Mais la préparation est plus délicate; il faut porter rapidement $ZrCl_4$ à 200°, entassé dans une nacelle de nickel en quantité suffisante, 4 à 5 g.

3° La variété amorphe aux rayons X est obtenue seule par action du gaz fluor sur $ZrCl_4$ en couche mince, de 150 à 200°, de manière à éviter tout échauffement. Elle est beaucoup plus hygroscopique que α et surtout β; on ne peut la conserver qu'en tube fermé. Elle adsorbe jusqu'à 5 % de fluor, contrairement à α et à β, et l'abandonne sous courant d'hydrogène à 300°.

ZrF_4 amorphe peut cristalliser, mais assez difficilement. Ainsi, il ne manifeste pas trace de cristallisation après huit jours de chauffe à 300°. La cristallisation comme variété β se fait en 2 h à 500°.

HF anhydre serait un bon agent de fluoruration pour le zirconium métallique ou $ZrCl_4$. Mais en raison de la difficulté de l'obtenir et de le conserver, on arrive à un produit souillé par de l'oxyfluorure; de plus HF semble bien se fixer sur le tétrafluorure.

La fluoruration de Zr, ZrO_2 ou $ZrCl_4$ par BrF_3 liquide ne donne pas de bons résultats; réaction brutale, difficile à contrôler et pourtant incomplète avec le zirconium, très difficile avec ZrO_2, formation d'un mélange des deux variétés cristallines de ZrF_4 avec $ZrCl_4$.

Les deux variétés cristallines de ZrF_4 diffèrent notablement par la densité. Nos mesures, faites au pycnomètre dans le xylène, donnent $d_4^{18} = 4{,}25 \pm 0{,}05$ pour α et $4{,}61 \pm 0{,}03$ pour β.

On déduit des études de structure, faites antérieurement, une densité de 4,69 (3) et 4,65 (4); la variété considérée alors, reconnue comme monoclinique, semble ainsi être β.

Nous ne pensons pas que ZrF_4 α ait été obtenu pur avant nos expériences.

Les deux variétés cristallines de ZrF_4 n'ont pas manifesté une dépendance mutuelle réversible. Tous nos essais pour passer de β à α ont échoué. β subsiste intégralement, même en le maintenant huit jours à 200 et à 300°.

Nous avons observé la transformation de α en β par échauffement dès 450°.

La condensation de la vapeur de ZrF_4 sur une paroi à 25° donne tout d'abord la variété α; mais β apparaît spontanément par place et finit par enrober toute la masse.

α nous paraît être métastable à toute température, au-dessus de 25° pour le moins.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2266.

(2) H. M. HAENDLER, S. F. BARTRAM, R. S. BECKER, W. J. BERNARD et S. W. BECKATA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2177-2178.

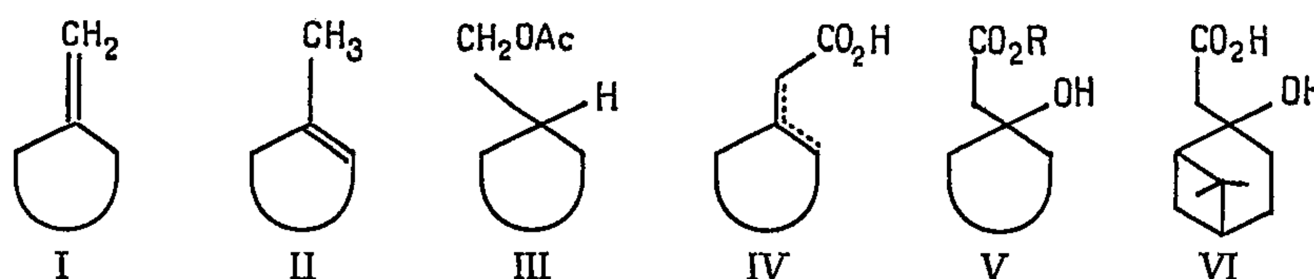
(3) SCHULZE *Z. Krist.*, 89, 1934, p. 477-480.

(4) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 288-291.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'oléfines semi-cycliques par décarboxylation déshydratante de β-hydroxyacides.* Note (*) de MM. **Nedumparambil A. Abraham** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chauffage des β-hydroxyacides de formule générale (V) (R = H) en présence de quinoléine et d'un peu de poudre de cuivre conduit, par perte simultanée de gaz carbonique et d'eau, aux oléfines semi-cycliques (I) pratiquement pures, qui peuvent ainsi être préparées sur une grande échelle à partir des cétones correspondantes.

La préparation des oléfines méthyléniques de formule générale (I) se heurte à une difficulté due à la plus grande stabilité de leurs isomères endocycliques (II) [1]. Outre la pyrolyse des acétates d'alcools primaires (III) et la réaction de Wittig sur les cyclanones correspondantes, la décomposition thermique des acides insaturés (IV) conduit d'après Wallach [2], aux oléfines semi-cycliques mais dont l'homogénéité a fait récemment l'objet de conclusions contradictoires [3].



Ces acides peuvent être aisément obtenus par réaction de Réformatsky sur une cyclanone, suivie de déshydratation des β-hydroxyesters (V) (R=Et) et saponification. Or les β-hydroxyacides (V) (R=H) eux-mêmes sont susceptibles par pyrolyse de se transformer en hydrocarbures éthyléniques avec perte simultanée de gaz carbonique et d'eau [4]. C'est cette dernière réaction, également observée dans quelques cas particuliers où l'hydroxyle est conjugué à un noyau aromatique ou un groupement insaturé [5], que nous avons été amenés à approfondir à propos d'un travail sur les acides nopinolacétiques (VI) [6].

En soumettant l'acide trans-nopinolacétique à la distillation sèche, on obtient 48 % d'un mélange environ (2 : 1) de β-pinène et α-pinène, accompagnés d'un peu de fenchènes et limonène. Si l'on opère en présence de quinoléine, le rapport β/α-pinènes devient (6 : 1) et le rendement monte à 60 %. De même, l'acide hydroxy-1 cyclohexyle-acétique (V, R=H) donne, par distillation sèche, 30 % d'un mélange de méthylènecyclohexane et de méthyle-1 cyclohexène (2,8 : 1), mais en présence de quinoléine 73 % de méthylène-cyclohexane pratiquement pur. En ajoutant un peu de poudre de cuivre la température de décomposition commençante s'abaisse des environs de 200 à 170-180°. Il se forme toujours par scission rétroaldolique un peu de cétone de départ qui est facilement séparée de

l'hydrocarbure par rectification. Le mode opératoire est donc le suivant :

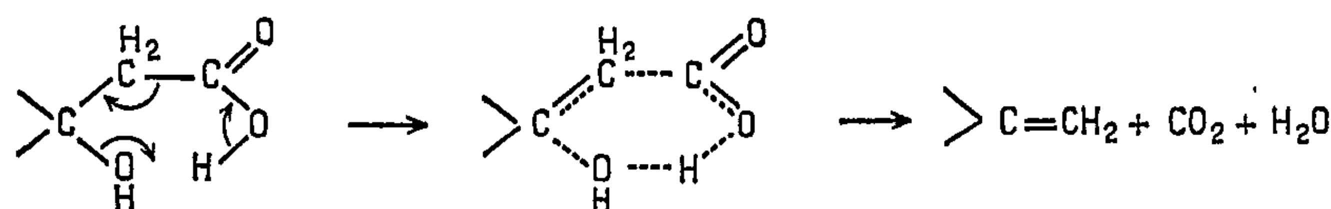
25 g d'acide hydroxy-1 cyclohexyle-acétique F 64-65°, dissous au bain-marie dans 20 g de quinoléine, et 0,1 g de poudre de cuivre sont chauffés dans un ballon de Claisen au bain d'air à 175-225°. On observe un dégagement gazeux en même temps que distille un mélange d'eau et d'hydrocarbure qu'on sépare, sèche sur carbonate de potassium et rectifie. On obtient 11 g de méthylène-cyclohexane que l'analyse par chromatographie en phase vapeur, sur brique imprégnée de silicone, montre contaminé par 1-2 % de méthyle-1-cyclohexène.

Nous avons traité de la même façon les β-hydroxyacides préparés par réaction de Réformatsky avec le bromacétate d'éthyle sur les cyclanones en C_5, C_7 et C_8 et, afin de connaître les limites de la méthode, deux acides, l'un à hydroxyle secondaire et l'autre avec une ramification en α du carboxyle. Le tableau ci-dessous reproduit l'ensemble de nos résultats.

	β-hydroxyacide >C(OH)—CHR'—CO_2H.			Hydrocarbure >C=CHR'.					
Composé carbonylé de départ.	R'.	F (°C).	Rdt (%) ([a]).	$É_{atm}$ (°C).	n_D^{16}.	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1}).	$\delta_{=CHR'}$ (cm^{-1}).	Rdt (%) ([a]).	Pureté (%) ([b]).
Nopinone......	H	84-85	63	164	1,4802	1640	876	30	80
Cyclopentanone.	H	74-76	19	77-78	1,4386	1655	873	16 ([c])	100
Cyclohexanone..	H	64-65	85	100-102	1,4523	1646	887	62	98-99
Cycloheptanone.	H	Liq.	80	136-138	1,4643	1640	878	48	100
Cyclooctanone..	H	73-75	71	154-156	1,4753	1640	881	51	100
Heptanal	H	60-62	38	–	–	–	–	0	–
Cyclohexanone..	CH_3	64-66	65	135-137	1,4715	1669	815	9	100
Cyclohexanone..	Méthode de Wallach (2) ([d])			100-102	–	–	–	42	88
Cyclohexanone..	Méthode de Wittig			100-102	–	–	–	48	100

([a]) Par rapport au composé carbonylé de départ.
([b]) Déterminée par chromatographie en phase vapeur.
([c]) Faible rendement en raison des difficultés de saponification de l'hydroxyester qui subit en milieu alcalin surtout la scission rétroaldolique.
([d]) Réformatsky, déshydratation, saponification et pyrolyse de l'acide cyclohexénylacétique.

On voit que notre réaction est restreinte aux β-hydroxyacides obtenus à partir de cétones et de bromacétate d'éthyle. A l'intérieur de ces limites elle est comparable à la méthode de Wittig et préférable à celle de Wallach pour la préparation des hydrocarbures méthyléniques semi-cycliques du type (I) à partir des cétones correspondantes, en raison de l'économie d'une étape et de la pureté du produit final. Elle procède vraisemblablement par un mécanisme comportant un état de transition quasi cyclique :



Le rôle de la quinoléine pourrait être d'empêcher l'isomérisation subséquente de l'hydrocarbure semi-cyclique en endocyclique par neutralisation de l'acidité du gaz carbonique.

Signalons enfin que la décarboxylation déshydratante de l'acide mévalonique a été récemment postulée comme étant une étape de la biogénèse du squalène (7).

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) R. B. TURNER et R. H. GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1424.

(2) O. WALLACH, *Ann.*, 347, 1906, p. 316; 360, 1908, p. 26.

(3) B. WILLHALM, A. STEINER et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1359; G. CHIURDOGLU et Y. RYPENS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 67, 1958, p. 185.

(4) O. WALLACH, *Ann.*, 365, 1909, p. 255.

(5) A. HOREAU et Mme A. ORMANCEY, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 826 et autres références citées dans J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Cahiers de Synthèse organique*, 5, Masson, 1959, p. 80.

(6) M. VILKAS et N. A. ABRAHAM, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1434.

(7) H. RILLING, T. T. TCHEN et K. BLOCH, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 44, 1958. p. 167; F. LYNEN, H. EGGERER, U. HENNING et I. KESSEL, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 738,

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure, Paris.)

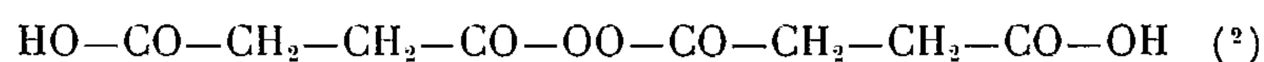
CHIMIE ORGANIQUE. — *Époxydation et hydroxylation des oléfines par le peroxyde de succinyle.* Note (*) de M. **Jean Blum**, présentée par M. Marcel Delépine.

On présente une méthode d'époxydation et d'hydroxylation des oléfines par le peroxyde de succinyle, produit de préparation très simple.

Contrairement aux autres peroxydes, les peracides sont des oxydants très généraux spécialement par apport d'oxygène. En particulier, les peracides sont les seuls composés peroxydiques susceptibles d'oxyder les oléfines en époxydes.

On hésite souvent à utiliser cette méthode d'oxydation, car la préparation des peracides classiques (acides perbenzoïque, peracétique, etc.) est assez délicate [1].

Nous avons constaté que le peroxyde de succinyle auquel on attribue la formule suivante :



$$HO-CO-CH_2-CH_2-CO-OO-CO-CH_2-CH_2-CO-OH \quad (^2)$$

pouvait s'hydrolyser dans un milieu légèrement humide en donnant naissance à de l'acide monopersuccinique $HO-CO-CH_2-CH_2-CO-OOH$ susceptible d'époxyder les oléfines.

Le peroxyde de succinyle est un produit commercial [3]. Il peut aussi être préparé simplement. A 100 g d'anhydride succinique, on ajoute 400 ml d'eau oxygénée à 7,5 %; on agite énergiquement à la température ordinaire pendant 1 h; on filtre et lave à l'eau. Après dessiccation, on obtient 73 g de peroxyde de succinyle à 95 %.

Pour les essais d'époxydation, nous avons choisi comme substrat le limonène et comme solvant la diméthylformamide qui présente l'intérêt de dissoudre très facilement le peroxyde; de plus, ce solvant très hygroscopique contient des traces d'eau et absorbe l'humidité, si bien qu'il fournit l'eau nécessaire à l'hydrolyse du peroxyde de succinyle.

Le limonène étant insoluble dans la solution de peroxyde, on place le mélange suivant sur un agitateur magnétique : 50 ml de diméthylformamide, 20 g de limonène (0,15 mole) et 25 g de peroxyde de succinyle (0,1 mole). Au bout de 24 h, le mélange devient homogène, mais contient encore beaucoup de peroxyde (environ la moitié de la quantité initiale). Au bout de 8 jours, il ne reste que des traces de peroxyde; on étend d'eau et extrait à l'éther; on élimine les dernières traces de peroxyde par une solution de sulfate ferreux; on lave à l'eau, neutralise au carbonate de sodium et sèche sur sulfate de sodium; on filtre et on distille sous pression réduite.

On recueille de l'époxyde de limonène avec un rendement de l'ordre

de 50 % par rapport à l'oxygène actif, $É_{13}$ 80-82° après rectification, n_D^{20} 1,4695.

Cet époxyde possède une odeur de banane tout à fait caractéristique. Il a été identifié par son point d'ébullition, son indice de réfraction et la comparaison de son spectre infrarouge avec celui de l'époxyde obtenu par l'acide perbenzoïque.

La réaction est beaucoup plus rapide si l'on introduit 10 % d'eau dans la diméthylformamide. En 24 h, 90 % du peroxyde a disparu; le restant est presque exclusivement constitué par de l'eau oxygénée qui ne peut pas réagir. Les dérivés terpéniques sont extraits à l'éther et traités comme dans le cas précédent. On distille sous pression réduite et recueille une fraction qui correspond à l'époxyde de limonène ($É_{12}$ 82-84°) avec un rendement de 15 %. Il reste des quantités importantes d'un glycol qui est vraisemblablement le paramenthène-9 diol-1.2, c'est-à-dire le glycol correspondant à l'époxyde.

On ne peut pas remplacer la diméthylformamide par n'importe quel solvant; le peroxyde de succinyle est peu soluble dans les solvants non polaires; l'eau, l'éther, l'alcool ne sont pas utilisables, car ils sont peroxydés par le peroxyde de succinyle : dans l'eau, on obtient l'eau oxygénée, dans l'éther le peroxyde d'éther, dans l'alcool l'hydroperoxyde d'éthyle.

Nous avons cependant pu remplacer la diméthylformamide par l'acétone qui n'est pas susceptible d'être peroxydée par le peroxyde de succinyle.

L'acétone séchée sur l'anhydride phosphorique dissout peu le peroxyde de succinyle, on place le mélange, acétone, peroxyde, limonène sur un agitateur magnétique mais en six jours on n'a pas observé d'apparition d'époxyde de limonène; l'acétone ordinaire donne lieu à une réaction, mais elle est extrêmement lente; il est préférable d'ajouter 5 % d'eau à l'acétone, ce qui permet de dissoudre le peroxyde et d'opérer en milieu homogène. En 24 h, la réaction est terminée, et il ne reste que des traces de peroxydes. Le limonène est oxydé en époxyde qui, dans ce milieu, s'hydrolyse lentement en glycol.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) *Organic Synthese*, Volume collectif, 1, 1951, p. 431; KERGOMARD et BIGOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 486 et 1958, p. 334.

(2) V. KARNOJITZKI, *Les peroxydes organiques*, Hermann, Paris, 1958, p. 58.

(3) On peut s'en procurer par exemple aux Établissements Electrochemische Werke, à Munich (Allemagne).

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Institut de Chimie, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques. Passage des bis (hydroxyméthyl)*-9.10 *dihydro*-9.10 *anthracènes cis ou trans au bisméthylène*-9.10 *dihydro*-9.10 *anthracène*. Note (*) de M. **Pierre Tardieu**, transmise par M. Charles Dufraisse.

En milieu alcalin, les dialcools I*a* et IV*a* ne donnent pratiquement lieu qu'à une monodéshydratation qui aboutit au méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène tandis que leurs méthanesulfonates I*b* et IV*b* subissent une réaction de double élimination qui conduit au bisméthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène si l'on opère à basse température en milieu dilué et à son polymère si l'on opère à chaud ou en milieu concentré.

Dans les produits de pyrolyse du *p*-xylène, Szwarc et Errede [1] ont récemment mis en évidence la présence de *p*-xylylène, hydrocarbure instable, très réactif et qui se polymérise dès qu'on essaie de l'obtenir en phase condensée. Toutefois, le traitement dans les mêmes conditions du diméthyl-9.10 anthracène, qui aurait dû conduire à V, n'a fourni à ces auteurs aucun produit identifié. D'après les résultats de la déshydratation des monoalcools mésodihydroanthracéniques [2], [3], on pouvait espérer aboutir à ce composé V en soumettant les dialcools I *a* et IV *a* ou leurs diesters méthanesulfoniques I *b* et IV *b*, précédemment obtenus [4], à des réactions d'élimination en milieu alcalin.

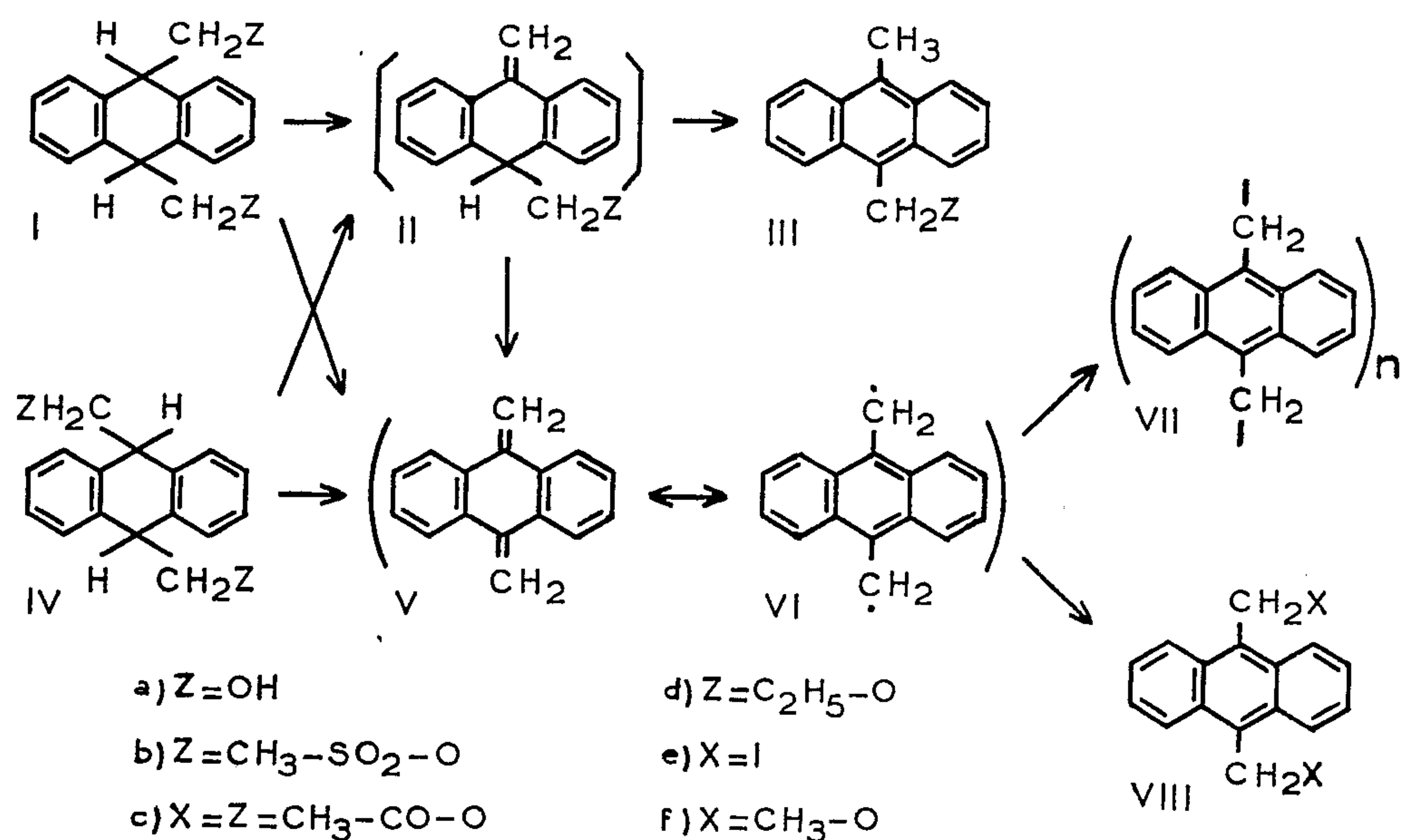
Le chauffage pendant 10 mn du dialcool cis I *a* au reflux de KOH isoamylique ne conduit pas au résultat attendu : on obtient un mélange contenant principalement un nouvel alcool, le méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène, III *a*, $C_{16}H_{14}O$, F_{inst} 229° (Rdt 80 %), à côté de 15 % d'alcool de départ inaltéré et d'un produit jaune infusible (quelques pour-cent) qui est vraisemblablement un polymère de V. La séparation puis l'obtention à l'état pur de l'alcool III *a* s'effectue facilement si l'on passe par l'intermédiaire de son acétate, le méthyl-9 acétoxyméthyl-10 anthracène, III *c*, $C_{18}H_{16}O_2$, F_{inst} 148°. Il est probable qu'il se produit tout d'abord une monodéshydratation aboutissant à un intermédiaire mésométhylénique, II *a*, lequel, plutôt que de se déshydrater une seconde fois pour donner V, se réarrange en alcool anthracénique III *a*. Si l'on prolonge l'action de KOH isoamylique sur I *a* pour avoir une transformation totale, on n'isole plus l'alcool III *a* car il doit se trouver éthérifié dans le milieu; toutefois, l'alcool isoamylique utilisé étant un mélange d'isomères, on n'obtient pas de composé défini. L'hypothèse de l'éthérification a cependant été confirmée en traitant I *a* par KOH éthylique à 130° en tube scellé : dans ces conditions, il se forme bien un éther, le méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène, III *d*, $C_{18}H_{18}O$, F_{inst} 105-106° [F 106-107° [5]], identifié à un échantillon authentique [5].

La déshydratation du dialcool trans IV *a* suit un cours analogue à celle du dialcool cis I *a* mais la réaction est plus rapide et plus complète puis-

qu'après 3 mn de reflux dans KOH isoamylique, on obtient 90 % de III *a* et l'on ne caractérise plus de produit de départ inaltéré.

Dans l'action des bases sur les diesters méthanesulfoniques I *b* et IV *b*, on n'isole plus, quelles que soient les conditions utilisées, de produit correspondant à une monoélimination : c'est la réaction de double élimination qui devient prépondérante.

Par reflux de I *b* ou IV *b* dans les alcalis alcooliques, on obtient un solide orangé, infusible mais virant au jaune vers 200° et extrêmement peu soluble dans les solvants organiques usuels. Son analyse et un spectre



qualitatif d'absorption ultraviolette s'accordent avec une constitution du type VII, $(C_{16}H_{12})_n$, résultant d'une polymérisation de la forme limite diradicalique, VI, du bisméthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène, V, $C_{16}H_{12}$. Le spectre ($\lambda_{max(chloroforme)}$: 257, 281, 382 et 419 mμ) s'apparente, en effet, à celui d'un hydrocarbure anthracénique avec forte atténuation de la structure fine.

Ce polymère, qui n'a pas été étudié plus avant pour l'instant, est à rapprocher du produit que Rio a obtenu par action du zinc en poudre ou de INa sur le bis(chlorométhyl)-9.10 anthracène ([6]).

On a alors cherché à isoler le monomère V en faisant réagir le triton B à — 25° sur I *b* ou IV *b*; de fait, dans ces conditions, on n'obtient plus de polymère orangé mais une solution incolore qui doit contenir V. Cependant, par concentration, on aboutit toujours au polymère, même si l'on opère à — 60° ou en présence d'hydroquinone; si l'on traite la solution de V par la glace, on observe bien tout d'abord un précipité incolore, mais il jaunit en moins de 1 mn et, là encore, on n'obtient que le polymère. Devant l'impossibilité d'isoler le monomère V, on s'est alors appliqué à

démontrer son existence en solution. Comme dans le cas du *p*-xylylène (7) les solutions de V fixent l'iode instantanément, ce qui constitue un procédé de dosage commode. Il se forme alors un composé nouveau, le bis(iodo-méthyl)-9.10 anthracène, VIII *e*, $C_{16}H_{12}I_2$, cristaux jaunes se décomposant rapidement sans fondre au-dessus de 120° avec émission de vapeurs violettes d'iode. Du fait de l'instabilité de VIII *e*, ses analyses présentent toujours un léger défaut d'iode (quelques pour-cent); on s'est donc assuré de son identité en le transformant en bis(méthoxyméthyl)-9.10 anthracène, VIII *f*, $C_{18}H_{18}O_2$, F_{inst} 180-181° [F 181-182° (6)], par action de KOH méthylique au reflux et en bis(acétoxyméthyl)-9.10 anthracène, VIII *c*, $C_{20}H_{18}O_4$, F_{inst} 225° [F 224-225° (6)] par action de l'acétate de potassium au reflux de l'acide acétique. Ces composés ont eux-mêmes été identifiés à des échantillons authentiques (6).

Une nouvelle preuve de l'existence du monomère V en solution nous a été fournie par un spectre qualitatif d'absorption ultraviolette ($\lambda_{max (éther)}$ 283 mμ) qui s'apparente étroitement à ceux des anthraquinodiméthanes substitués déjà connus (8); on n'y décèle aucune des bandes rencontrées chez les composés anthracéniques et, par suite, on peut attribuer à l'hydrocarbure obtenu la structure quinoïde V.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) L. A. Errede et M. Szwarc, *Quat. Rev.*, 12, 1958, p. 301.

(2) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1347.

(3) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2939.

(4) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1538.

(5) G. M. Badger et R. S. Pearce, *J. Chem. Soc. London*, 1950, p. 2314.

(6) G. Rio, *Ann. Chim.*, 12, n° 9, 1954, p. 229 et 233.

(7) L. A. Errede et B. F. Landrum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4953.

(8) A. Pullman et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 711; J. Rigaudy et Kha Vang Thang (sous presse).

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Quelques précisions sur la stratigraphie du Vindobonien de la région lyonnaise.* Note (*) de MM. **Henri Gauthier**, **Louis David** et Mlle **Gabrielle Latreille**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la région lyonnaise et le Bas-Dauphiné, à la suite des travaux de L. Doncieux ([1]), il est classique de distinguer parmi les dépôts correspondant au cycle sédimentaire miocène (= Vindobonien) : à la base une molasse marine à *Terebratulina calathicus* Fisch., puis une molasse saumâtre à *Nassa michaudi* Thiol., enfin une molasse d'eau douce, dite pontienne.

Il est admis que l'horizon intermédiaire saumâtre, d'environ 10 m d'épaisseur, se situerait vers la cote 255 m. Sur les feuilles géologiques à 1/80 000e de Lyon et de Saint-Étienne (2e édition), la limite entre Vindobonien et Pontien est tracée d'après cette base altimétrique.

Les nouveaux levés pour l'établissement des cartes géologiques de Givors et de Vienne à 1/50 000e ont montré que ce critère était inexact.

Les gisements à *Nassa michaudi* Thiol. sont sporadiques; quand l'espèce est présente, elle se rencontre à des altitudes très variables et aussi bien dans les faciès marins que continentaux. Ainsi, à Saint-Just-Chaleyssin et à Villette (béal de Servanay), les assises à nasses sont respectivement aux cotes 278 et 270 m. On récolte ces mêmes fossiles vers 235 m, au Sud-Ouest de Saint-Pierre-de-Chandieu, sur les bords de l'Ozon, et vers 160 m à Solaise. A ce point de vue, les idées émises par Fontannes sont beaucoup plus proches de la réalité que celles de ses successeurs ([2]).

L'expression de « zone à *N. michaudi* » est à proscrire, même localement. Ce niveau ne présente aucune individualité qui permette de le reconnaître sur le terrain. L'altitude et les relations des formations marines et continentales attestent, en de nombreux points, l'existence de mouvements contemporains ou postérieurs aux dépôts. La disposition qui en résulte est encore compliquée par la topographie anté-miocène très tourmentée actuellement étudiée par l'un de nous (L. D.) ([3]).

Les affleurements de Miocène sont souvent restreints en pays couvert; pour individualiser formations marines et continentales en l'absence de macrofossiles, toujours rares et localisés, il a été nécessaire de rechercher de nouveaux critères. Ceux-ci sont empruntés à la fois au lithofaciès, à la sédimentologie et à la micropaléontologie.

Le lithofaciès prédominant, de la base au sommet, est celui d'un sable calcaire et micacé, jaune clair ou gris, à grain fin (0,25-0,30 mm), capricieusement consolidé en molasse. A des niveaux variés s'intercalent des lentilles à éléments plus fins (sablons) ou des sables grossiers. Sous cet aspect monotone, en l'absence de faune, toute précision stratigraphique est illusoire.

L'étude du sédiment confirme son origine exclusivement alpine.

Le cortège des minéraux lourds comprend, pour 95 % : des épidotes (épidote commune, zoïsite), des grenats, des amphiboles (hornblendes verte et brune, actinote, glaucophane) et des chloritoïdes. Il s'y ajoute des espèces banales (tourmaline, zircon, rutile, sphène) et, à l'état de rareté, des minéraux considérés comme provenant du Massif Central : andalousite, staurotide et parfois disthène.

Au lithofaciès de sables fins se mêlent ou se substituent des dépôts d'aspects différents, signalés depuis longtemps par les anciens auteurs.

Un faciès conglomératique, littoral, grossier, souvent ferrugineux, a été reconnu à Lyon même, au pied de la colline de Fourvière et du plateau de la Croix-Rousse. Toujours en contact avec le substratum auquel ils empruntent leurs éléments, ces conglomérats contiennent parfois des coquilles brisées de mollusques marins et leur présence paraît liée à la proximité d'une côte escarpée.

Les sédiments argileux sont plus fréquents, ils se présentent sous deux aspects distincts. D'abord, une argile ferrugineuse, jaune, micacée, façonnée en galets plats, plus ou moins densément répartis dans les sables molassiques. Ils proviennent du démantèlement de vases estuariennes ou littorales et sont caractéristiques du faciès marin. Plus haut dans la formation, on rencontre des argiles grises, en lits minces, en lentilles ou en masses grossièrement sphériques de quelques centimètres à quelques décimètres de diamètre. Ces dépôts ne sont connus que dans le Miocène continental; ils constituent d'ailleurs très souvent des nids à hélicidés.

Dans les sables fins sont également intercalées des lentilles caillouteuses, irrégulières, à stratification entrecroisée. Les éléments : sables grossiers, granules ou graviers, sont constitués de quartz filonien, granites, microgranites et gneiss provenant essentiellement du Massif Central. Ce faciès caillouteux est exceptionnel en milieu marin, il ne prend d'importance que dans la molasse continentale. Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série d'eau douce, les apports deviennent plus grossiers et plus abondants, se substituant complètement aux sables molassiques.

La taille et la fréquence des éléments grossiers augmentent aussi vers l'Est en même temps que le pourcentage des roches d'origine alpine (quartzites, radiolarites, calcaires) va croissant.

Ainsi, en règle générale, le sédiment marin est essentiellement un sable fin d'origine alpine, parfois mêlé de galets d'argiles et tout à fait exceptionnellement coupé de passées à sables grossiers locaux. En revanche, les « molasses » continentales sont abondamment mêlées d'argiles grises et surtout de graviers d'origine locale qui prédominent nettement au sommet de la formation.

Les données du lithofaciès ont été maintes fois confirmées par la micropaléontologie. En effet, l'origine marine du sédiment est attestée par la fréquente présence de foraminifères et d'ostracodes. Ces derniers orga-

nismes se rencontrent seuls et en moindre abondance dans les « sables d'eau douce ».

Ces caractères du lithofaciès sont précieux pour le géologue cartographe, mais leur répartition dans le temps permet, en outre, de préciser les conditions qui ont présidé à l'élaboration du sédiment. L'absence quasi totale d'apports détritiques d'origine Massif Central, au début de la sédimentation, peut s'expliquer par les conditions orographiques et bioclimatiques réalisées alors sur le voussoir oriental de ce massif.

Les reliefs modestes non encore rajeunis par les mouvements alpins devaient être couverts d'une végétation forestière dense. L'altération du substratum cristallin et cristallophyllien ne livrait à la sédimentation que la phase soluble à l'exclusion de la phase détritique maintenue sur place par le couvert forestier.

Par la suite, les mouvements alpins miocènes ont accusé les reliefs, contribuant à la rupture de l'équilibre biologique [rhexistasie ([4])]. La destruction de la forêt a permis la mobilisation de la phase détritique dont l'arrivée massive, dans le domaine périalpin, coïncide précisément avec la fin de la sédimentation marine.

(*) Séance du 11 mai 1959.

([1]) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 21, n° 128, 1911, p. 59-67; 22, n° 133, 1913, p. 90-100; 36, n° 187, 1932, p. 106-112.

([2]) *Ann. Soc. Agric. Hist. Nat. Lyon*, 8, 1875.

([3]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1475.

([4]) H. Erhart, *Genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Géologie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les Mammifères fossiles des faluns de l'Anjou.* Note (*) de M. **Léonard Ginsburg**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte d'une faune de Mammifères terrestres dans les faluns miocènes de l'Anjou au Nord de la Loire. La comparaison avec les faunes de Mammifères de l'Orléanais permet de paralléliser ces faluns avec la partie moyenne des sables de l'Orléanais (couches de passage entre le « Burdigalien ancien » et le « Burdigalien récent » de Stehlin).

Au Miocène, la mer des faluns a envahi la dépression occupée aujourd'hui par la Loire jusque dans les environs de Blois et a laissé des dépôts de sables coquilliers et de calcaire zoogène renfermant une riche faune d'invertébrés rapportée depuis longtemps à l'Helvétien. En différents points, des restes de Mammifères terrestres entraînés par les fleuves ont été retrouvés dans ces dépôts marins, principalement à Pontlevoy, Bossé-Manthelan, dans les environs de Sainte-Maure et à Savigné-sur-Lathan.

Récemment j'ai entrepris une série de fouilles dans des falunières peu connues du Nord de la Loire, situées à l'Est immédiat de Baugé et jusqu'à Noyant-sous-le-Lude. La liste des Mammifères que j'ai déjà recueillis, complétée par celles de différentes collections privées, s'établit comme suit :

Cétacé : *Schizodelphis* cf. *ornatus*.

Sirénien : *Metaxitherium* sp.

Rongeur : *Steneofiber depereti*.

Carnivores : *Amphicyon* nov. sp. taille gr. *major*, *Amphicyon* aff. *dietrichi*, *Amphicyon helbingi*, *Amphicyon* cf. *schlosseri*, *Amphicyon socialis*, *Amphicyonide* gen. nov. sp. nov., *Pseudocyon* sp., *Haplocyonoides* cf. *mordax; Ursavus* cf. *brevirhinus*, *Plithocyon* nov. sp., *Potamotherium* cf. *miocenicum*, *Herpestes gaillardi*, *Pseudailurus quadridentatus*, *Hyænælurus* sp.

Perissodactyles : *Brachypotherium aurelianensis*, *Brachypotherium brachypus*, *Aceratherium platyodon*, *Ceratorhinus tagicus*, *Anchitherium aurelianensis*, *Tapirus* sp.

Artiodactyles : *Brachyodus onoideus*, *Listriodon lockarti*, *Hyotherium soemmeringi*, *Palæocherus aurelianensis*, *Dorcatherium rogeri*, *Palæomeryx kaupi*, *Amphimoschus artenensis*, *Procervulus* aff. *dichotomus*, *Eotragus* sp., *Lagomeryx* cf. *meyeri*, *Cainotherium* sp.

Proboscidiens : *Trilophodon angustidens*, *Zygolophodon pyrenaicus*, *Turicius turicensis*, *Dinotherium cuvieri*, *Dinotherium* cf. *bavaricum*.

Les espèces les plus communes sont, avec les *Brachypotherium*, *Palæocherus aurelianensis* et *Brachyodus onoideus*.

Cette faune est bien différente et plus ancienne que celle de Pontlevoy. *Brachyodus onoideus*, *Brachypotherium aurelianensis*, *Aceratherium platyodon*, *Ceratorhinus tagicus*, *Amphimoschus artenensis*, *Steneofiber depereti*, *Hyænælurus*, *Amphicyon dietrichi*, *A. helbingi* et *A. schlosseri*, sont des formes caractéristiques du Burdigalien, au sens habituellement donné à ce terme par les Paléomammalogistes. *Brachyodus onoideus* appartient même au Burdigalien ancien de Stehlin tandis que *Haplocyonoides* et *Cainotherium* sont des survivants de l'époque aquitanienne. A l'inverse la présence des Proboscidiens tend à rajeunir ces gisements. La coexistence de *Brachyodus onoideus* et des Mastodontes permet enfin de synchroniser presque exactement les gisements de la région de Baugé avec celui d'Artenay, placé par Stehlin au sommet du Burdigalien ancien (ou Burdigalien typique). Les gisements angevins portent cependant un cachet très légèrement plus récent, avec la présence, discrète d'ailleurs, de *Listriodon lockarti*, d'un *Dorcatherium* et d'une Antilope (*Eotragus*) un peu plus grande que celle d'Artenay. Par contre, les gisements du « Burdigalien récent », Chevilly, Baigneaux et La Romieu, dans lesquels *Brachyodus onoideus* a disparu, sont nettement plus récents.

La bande de faluns qui va de Baugé à Noyant-sous-le-Lude se poursuit vers l'Est jusque dans la région de Savigné-sur-Lathan, où ont été récoltés entre autres *Brachyodus onoideus*, *Aceratherium platyodon* et *Ceratorhinus tagicus*, associés à des Proboscidiens. Tous les faluns du Nord de la Loire, de Baugé à Savigné-sur-Lathan, apparaissent donc à première approximation comme synchrones. On peut cependant, à l'intérieur de cet ensemble d'apparence homogène, établir une stratigraphie plus fine encore. En effet, les gisements semblent de proche en proche légèrement plus récents vers l'Est. A l'extrémité occidentale du bassin (Pontigné et Lasse), il n'y a pas de *Dinotherium* et les Mastodontes sont rares. Un peu plus à l'Est (Noyant) *Dinotherium* et Mastodontes sont fréquents, tandis qu'ils sont franchement abondants encore plus à l'Est, aux abords de Savigné-sur-Lathan.

Par contre, les faluns situés au Sud de la Loire, le Haguineau près d'Angers et Doué-la-Fontaine en Anjou, Bossée-Manthelan et Paulmy en Touraine, qui ont fourni de nombreux restes de Proboscidiens mais où *Brachyodus onoideus* a disparu, sont plus récents.

La mer des faluns a donc envahi d'abord le pays situé au Nord de la Loire, à l'Ouest de Tours, à une époque où les cours d'eau descendant du Massif Central n'avaient pas encore déposé leur nappe de sables granitiques dans la région de Chevilly et de Baigneaux-en-Beauce. Puis la transgression s'est étendue au Sud et à l'Est, gagnant les bassins de Doué-la-Fontaine, Bossée-Manthelan et Pontlevoy-Thenay.

En conclusion, les Mammifères s'avèrent une fois de plus comme des chronoclines plus précis que les autres formes animales. En effet les faunes

d'invertébrés — plus d'un millier d'espèces ont été décrites — sont identiques en tous les points du golfe des faluns et l'on en a conclu depuis longtemps que la mer avait très rapidement envahi toute la dépression de la Loire et atteint les limites extrêmes de son extension. L'étude des Mammifères permet au contraire de suivre les différentes étapes de la transgression marine et d'entrevoir même le rythme, beaucoup plus lent, de sa progression.

(*) Séance du 11 mai 1959.

PRÉHISTOIRE. — *Découverte de le Pebble-Culture* in situ *au Sahara nord-occidental. Son âge et son évolution.* Note (*) de Mlle **Marie-Henriette Alimen** et **M. Jean Chavaillon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La Pebble-Culture a été trouvée *in situ* au Sahara nord-occidental. On y reconnaît un Kafouen archaïque (Villafranchien), un Kafouen ancien (début du Premier Pluvial), un Kafouen récent (phase principale du Premier Pluvial), un Kafouen évolué (fin du Premier Pluvial et Aride postérieur). Au Second Pluvial (1re phase), la Pebble-Culture est beaucoup plus évoluée.

Les plus anciennes industries humaines, faites de « galets aménagés » (Pebble-Culture), apparaissent en Ouganda avec le Pluvial Kaguérien (vraisemblablement synchronique de notre Villafranchien), qui voit se succéder les diverses étapes du Kafouen, définies par C. Van Riet Lowe [1]. Elles achèvent leur évolution au Pluvial Kamasien, où elles ont reçu de L. S. B. Leaky [2] le nom d'Oldowayen. La Pebble-Culture fut plus tard découverte en Afrique du Sud, au Congo belge, en Algérie, au Maroc. Nous l'avons nous-même recueillie au Sahara nord-occidental (région Saoura-Ougarta) dès 1950, parmi les vieux complexes des industries de surface, et signalée en 1952 [3]. Mais nous avons attendu pour en donner un premier aperçu, d'avoir fait des récoltes *in situ*, clairement placées dans la chronologie du Quaternaire, telle que nous l'avons récemment précisée [4].

Il convient cependant de noter que les galets des oueds sahariens ont, en général, une forme polyédrique et non ellipsoïdale comme les galets de la rivière Kafou; par suite, le détail des formes de « galets aménagés », analysé par C. Van Riet Lowe, est incomplètement applicable ici. De plus, dans l'ensemble, toute la Pebble-Culture saharienne est de grande taille (12 cm en moyenne). Cependant les grandes lignes des conclusions de C. Van Riet Lowe (p. 28) se sont avérées susceptibles de définir les stades d'évolution de la Pebble-Culture saharienne.

1. Pièces recueillies dans les couches villafranchiennes. — Les pièces villafranchiennes (une douzaine, provenant de points divers) sont, soit des galets simplement fendus, soit des galets à enlèvements pratiqués d'un seul côté, le long d'une extrémité. Ces pièces répondent aux caractéristiques *du Kafouen primitif* (Earliest Kafuan).

2. Pièces recueillies dans les dépôts du Premier Pluvial post-villafranchien ou Mazzérien et dans l'Aride post-mazzérien. — *a.* Au début du Premier Pluvial (et partiellement à l'Aride post-villafranchien) nous rapportons 19 pièces (roulées ou peu roulées dans les couches de base, près de Kerzaz, très roulées dans les cailloutis moyens, à El Gouira et à Oum Bouraï), comprenant des galets fendus, des galets à enlèvements sur un seul côté (« end-scrapers »), des galets à pointe

dégagée par deux enlèvements (« pebble-points » simples). Quelques rares galets à coche (« hollow-scrapers ») complètent la physionomie de cet ensemble et le rapprochent du *Kafouen ancien* (Early Kafuan).

b. L'ensemble des conglomérats du Premier Pluvial, à l'exception des couches de base et des couches terminales, contient une industrie caractérisée par l'abondance des « pebble-points », par leur spécialisation, par l'apparition des « segmental points », des « pebble-wedge-points » et des outils à double but. A côté des racloirs à enlèvements d'un seul côté, existent des pièces à enlèvements alternes. Ces traits répondent à l'essentiel de la définition du *Kafouen récent* (Later Kafuan). (Récoltes à Mazzer, Zeidiya, Marouga, 27 pièces.)

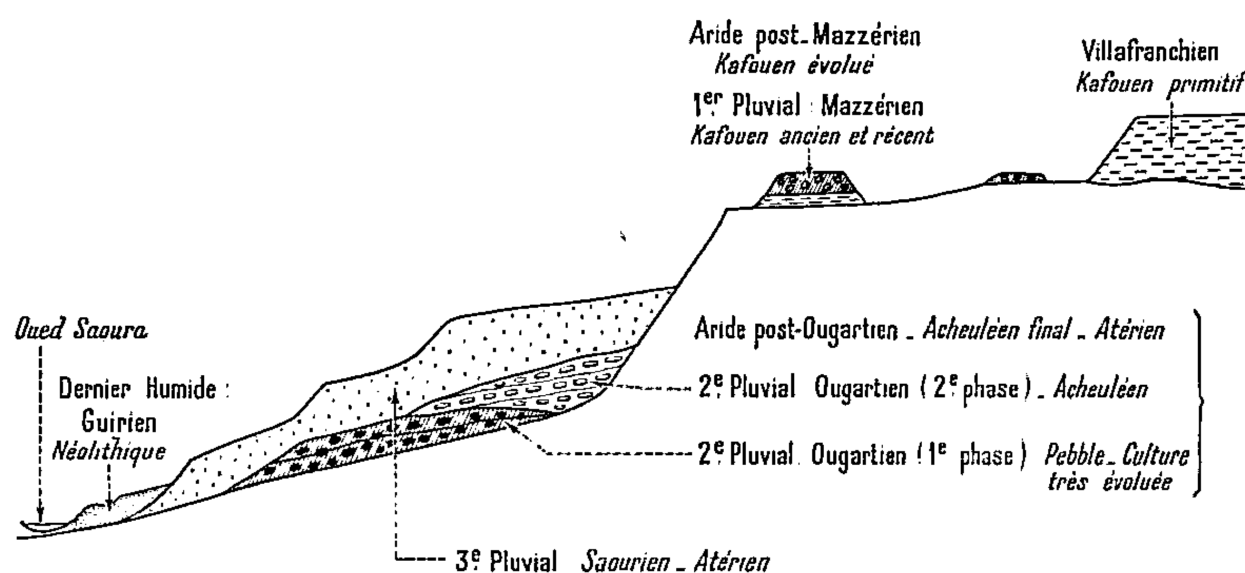


Fig. 1. — Coupe schématique des alluvions d'oued, de la région Saoura-Ougarta.

c. Les *couches terminales* du Pluvial Mazzérien, à Marouga, nous ont donné deux très belles pièces, l'une à enlèvements alternes, sorte de racloir évolué, l'autre à belle retouche plate envahissant toute une face (uniface). Il semble impossible de ranger ces pièces ailleurs que dans un *Kafouen évolué* (Developped Kafuan), bien que, vu le petit nombre de pièces recueillies, les outils caractéristiques nous fassent ici défaut.

Des formations de l'Aride post-mazzérien, à Oum Bouraï, nous possédons cinq pièces en place et cinq pièces reprises dans les cailloutis du Deuxième Pluvial (Ougartien), où elles sont roulées et désignées par leur patine rouge. Les enlèvements alternes, la retouche tangentielle, la présence de « pebble-wedge-points », manifestent une remarquable habilité de taille. En même temps apparaissent de gros nucléus de type clactonien. Si les « rostro-carénés » manquent ici, nous les avons recueillis en d'autres points, dans des conditions stratigraphiques démontrant leur antériorité par rapport au Pluvial Ougartien. Cet ensemble représente donc un *Kafouen évolué* (Developped Kafuan).

3. Pebble-Culture des dépôts du début du Deuxième Pluvial (Ougartien, Première phase). — Un changement important se manifeste par rapport aux industries précédentes (huit pièces non roulées près de Tezzougar). L'outil prédominant est un prototype du biface (galet fendu longitudinalement, dont la surface extérieure est retouchée, à gros

enlèvements, et pointe dégagée, avec parfois une retouche sur les deux faces, près de la pointe). Aux « pebble-wedge-points », s'ajoutent des « pebble-wedge-blades » et un gros outil, prototype de formes que nous rencontrons dans l'Acheuléen saharien (gros bloc à pointe trièdre dégagée). Nous avons recueilli une industrie comparable dans la couche T de nos fouilles de Kerzaz ([5]) (une vingtaine de pièces). Cette industrie très évoluée, où le biface est annoncé, mérite d'être séparée du Kafouen. Nous hésitons à lui donner le nom *d'Oldowayen*, car les critères qui ont été invoqués pour caractériser cette industrie (enlèvements alternes et forme des galets) nous semblent mal la séparer du Kafouen et, davantage encore, mal s'appliquer à nos pièces.

Nous ne ferons pas mention détaillée ici d'une série d'autres récoltes, en couche, en des points divers, mais nous indiquerons seulement que leur outillage porte à 110 le nombre des pièces de Pebble-Culture datée que nous avons actuellement recueillies dans la région Saoura-Ougarta.

Conclusion. — La découverte de Pebble-Culture *in situ* nous permet de donner maintenant avec précision la position des industries préhistoriques à travers toute la séquence quaternaire de la région Saoura-Ougarta (*fig.* 1). On sera frappé par la remarquable correspondance entre les séries des oueds sahariens et ceux de la rivière Kaguera ([6]). Les oscillations de type Pluvial-Aride ne sont donc pas, en Afrique, des variations de type local, et peuvent constituer, associées aux industries préhistoriques qui les datent, une base chronologique valable pour ce continent.

(*) Séance du 11 mai 1959.

([1]) C. Van Riet Lowe, *Geolog. Survey of Uganda*, Mém. VI, 1952, 114 pages, 1 carte, 56 planches (p. 19-35).

([2]) L. S. B. Leaky, *Olduvai Gorge*, Cambridge University Press, 1951, 163 pages, 62 figures, 37 planches (p. 34-37).

([3]) H. Alimen, *Préhistoire de l'Afrique*, Boubée, 1955, p. 179.

([4]) H. Alimen, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, nouv. série, n° 15, 1957, 207 pages 86 figures, 11 tableaux, 6 planches, p. 9 et *fig.* 89, p. 206; H. Alimen, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 238-241; H. Alimen, J. Chavaillon et G. Conrad, *Soc. géol. Fr.*, séance du 4 mai 1959.

([5]) H. Alimen, *Bull. Soc. préh. Fr.*, 53, 1956, p. 648-655, 2 figures, 1 planche.

([6]) C. Van Riet Lowe, *loc. cit.*, figure de la page 24.

ZOOLOGIE. — *Variabilité anatomique et position systématique d'*Allolobophora icterica (*Savigny*) (*Oligochète* Lumbricidæ). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

La variabilité de l'appareil génital d'*Allolobophora icterica* a été étudiée sur 120 exemplaires français, suisses et britanniques. La forme *dicystis* n'a pas été retrouvée. Les observations relatives à l'espèce, dont la position systématique est discutée, conduisent à la maintenir dans le genre *Allolobophora*.

Allolobophora icterica (Savigny), a fait l'objet, depuis 1821, d'une série de descriptions non concordantes. Il en résulte que la position systématique même d'*icterica* reste discutée. Cernosvitov ([1]), en 1942, tout en maintenant l'espèce dans le genre *Allolobophora*, en distingue deux formes : *A. icterica* f. *typica* (à quatre paires de vésicules séminales) et *A. icterica* f. *dicystis* (à deux paires de vésicules séminales). Dans la dernière classification en date, Omodeo ([2]) propose, sous une nomenclature différente, une solution parallèle : il attribue, avec quelques réserves, l'espèce au genre *Eophila* (Omodeo em.), mais adopte sa division en deux formes : *E. icterica* et *E. icterica* f. *dicystis*.

La densité des populations normandes d'*A. icterica* m'a permis d'en entreprendre une révision anatomique précise, portant sur un nombre relativement élevé d'échantillons. Ces recherches ont été étendues à d'autres régions géographiques : Versailles (où Savigny avait recueilli les exemplaires types), Alpes du Valais (Vex et Vissoie), Grande-Bretagne (Nottingham). Au total, 120 de ces lombriciens ont été examinés jusqu'ici, par des méthodes histologiques (coupes sagittales de la région antérieure du corps) qui peuvent seules apporter une certitude là où la dissection se révèle insuffisante, notamment dans la recherche des spermathèques.

Les résultats suivants résument les observations effectuées.

En ce qui concerne le nombre, la position et la structure des vésicules séminales, il y a identité absolue entre tous les individus examinés : quatre paires de vésicules séminales occupent les segments 9 à 12. Les deux paires antérieures sont de taille réduite et sensiblement égales; elles sont toujours criblées de kystes de parasites, la spermatogenèse y est peu active. Les deux paires postérieures, volumineuses et multilobées, sont, au contraire, rarement parasitées et montrent de nombreux stades de maturation des gamètes mâles.

Le nombre et la structure des spermathèques sont au contraire variables. J'ai observé tantôt quatre, tantôt trois paires de spermathèques. Leur position est fixe : les ampoules débouchent au niveau des intersegments 7/8 à 10/11 dans le premier cas (quatre paires), au niveau des intersegments 8/9 à 10/11 dans le second cas (trois paires).

Tous les échantillons étudiés de populations françaises et suisses compre-

naient des individus appartenant à ces deux derniers types; les deux exemplaires de Nottingham possédaient quatre paires de spermathèques, mais leur nombre est évidemment très insuffisant pour qu'on puisse en déduire une homogénéité des *A. icterica* britanniques. A l'intérieur d'une même région géographique, les proportions des individus des deux types varient notablement suivant les localités : en Normandie, des cas extrêmes ont été trouvés à Brix (huit individus à quatre paires de spermathèques pour deux individus à trois paires de spermathèques) et à Flamanville (deux individus à quatre paires de spermathèques pour 40 individus à trois paires de spermathèques). Lorsque quatre paires de spermathèques sont présentes, elles augmentent nettement de taille suivant un gradient antéro-postérieur. Les deux ampoules de la première paire ont montré, dans tous les cas, un aspect assez remarquable : toujours très petites, elles se réduisent parfois à un minuscule amas dépourvu de cavité centrale; leur réduction de taille s'accompagne d'une incapacité à recueillir les spermatozoïdes lors de la copulation. Sur coupes histologiques (après coloration à l'hématoxyline), elles tranchent par leur aspect clair sur les trois ampoules postérieures qui, pleines de gamètes mâles, prennent intensément les colorants nucléaires. Quand il existe seulement trois paires de spermathèques, l'augmentation de taille entre la première et la dernière est souvent moins sensible et les trois paires sont également fonctionnelles. Il est rare que les ampoules soient dédoublées dans un même somite (quatre cas seulement d'une telle bipartition ont été relevés).

Les 120 individus analysés possédant tous quatre paires de vésicules séminales doivent être rapportés à la forme *typica* d'*A. icterica.* Savigny avait donc vu juste quand, dans sa description originale de l'espèce, il signalait l'existence, parfois contestée, de ces quatre paires de vésicules séminales.

Aucun des exemplaires observés n'appartenait à la forme *dicystis* (qui posséderait seulement les deux paires postérieures de vésicules séminales); cette variété, sûrement rarissime, n'a été signalée que deux fois (d'après un individu piémontais et neuf de la région de Nancy); la forme *dicystis*, qu'il serait important de redécrire de façon précise, est sans doute très localisée; elle constitue probablement une race géographique, comparable à la forme corse *helodriloides* d'*A. cuginii*, récemment décrite par R. Chandebois ([3]).

Les recherches en cours permettront sans doute de résoudre un second problème, que pose l'existence, dans les populations normandes et suisses, des deux catégories à quatre ou trois paires de spermathèques et de préciser si le second type dérive du premier par une régression, entraînant finalement une disparition totale, de la paire antérieure, au cours du développement, ou s'il se réalise d'emblée. Remarquons d'ailleurs que la population très isolée de Flamanville, où le pourcentage d'individus à trois spermathèques est exceptionnellement élevé, présente une autre par-

ticularité : les crêtes de puberté s'étendent seulement sur les segments 36 à 42 de tous les individus, alors qu'elles intéressent normalement les segments 35 à 42.

Les résultats actuellement acquis nous autorisent, en tous cas, à rediscuter de la place qu'il convient d'assigner à l'espèce *icterica* parmi les *Lumbricidæ*, en fonction surtout de la classification proposée par Omodeo.

En dépit de caractères qui apparentent ce lombricien au genre *Eophila* (Omodeo em.) (dont le plus important : taille croissante des spermathèques, de l'avant vers l'arrière, n'est d'ailleurs pas constant), il en est d'autres, comme le nombre de segments (inférieur à 180), l'aspect du peristomium (dépourvu de sillons), la présence très générale de quatre paires de vésicules séminales, qui en font un représentant du genre *Allolobophora*. Un argument d'ordre biologique s'ajoute aux précédents : c'est l'existence d'une diapause qui, à ma connaissance, n'avait jamais encore été signalée chez *A. icterica*.

Il semble donc préférable de maintenir l'espèce *icterica* à l'intérieur du genre *Allolobophora* Eisen (Omodeo em.), et plus précisément, de l'intégrer dans le sous-genre *Allolobophora* créé par Omodeo, groupe d'Oligochètes qui présente, en raison du polytypisme de certaines de ses espèces, un intérêt tout particulier pour l'étude évolutive des *Lumbricidæ*.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) *Proc. Zool. Soc. London*, série B, 111, part. III-IV, 1942, p. 237-280.

(2) *Arch. Zool. Italiano*, 41, 1956, p. 129-213.

(3) *Bull. Soc. Zool. France*, 83, 1958, p. 410-412.

ENTOMOLOGIE. — *Observations sur l'activité des gonades pendant l'hibernation chez* Forficula auricularia (*Insecte Dermaptère*). Note (*) de M. **Robert Sellier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la nature, les larves de *Forficula auricularia* issues d'œufs pondus au printemps, deviennent adultes vers le mois de juillet ou d'août. Les glandes génitales des deux sexes entrent alors en pleine activité et mûrissent leurs produits vers le mois d'octobre ou le début de novembre, période qui coïncide avec le début de l'hibernation.

Si à ce moment, on dissèque une femelle, on remarque l'existence d'ovaires énormes, atteignant le niveau du mésothorax et bourrés d'ovocytes prêts à être pondus. Dans la très grande majorité des cas, la ponte ne s'effectue cependant pas et l'on constate, peu de temps après, une résorption des ovocytes qui se fait selon les processus suivants : le chorion, lorsqu'il est déjà formé, devient transparent et s'amincit; le vitellus qui, en coupe, après fixation, a un aspect granuleux, semble se liquéfier et perd toute structure, tandis que des noyaux plus ou moins picnotiques et provenant des cellules folliculaires, s'intègrent à sa masse. L'ensemble diminue rapidement de volume et finit par donner un corps jaune qui persiste pendant tout l'hiver et ne disparaît qu'au printemps suivant, soit par résorption totale, soit par élimination suivant la voie utérine. Au cours du printemps, une seconde poussée ovulaire a lieu et la ponte se produit alors. Après cette ponte, on constate l'apparition de corps jaunes qui ont donc une structure légèrement différente de celle des précédents. Dans le premier cas, le corps jaune, qui est d'ailleurs plus orangé et plus volumineux que dans le second cas, résulte de la fusion et de la résorption du follicule et de l'ovocyte. Dans le second cas, le corps jaune résulte simplement du tassement du follicule dont les parois se froissent comme celles d'un sac vide, après l'expulsion de l'ovule. Ces faits de résorption se produisent non seulement chez les Forficules mis en élevage après leur capture dans la nature, au cours de l'été, mais aussi au même moment, chez des témoins de même origine et conservés dans des réserves naturelles. Le phénomène semble plus ou moins accentué et plus ou moins précoce suivant les années. Nous avons pu l'observer jusqu'à présent sur plusieurs centaines d'individus, d'origines très différentes. Il arrive cependant que des pontes, d'ailleurs incomplètes, aient lieu parfois au début de l'hiver; mais généralement dans ce cas, et contrairement à ce qui se passe en période normale, la mère n'entoure pas ses œufs des soins habituels; elle les délaisse peu à peu et finit par les dévorer.

Chez les mâles, des faits comparables se produisent. Les testicules qui montrent une spermatogenèse normale jusqu'au début de l'hibernation, régressent ensuite jusqu'à ne plus atteindre que le quart de leurs dimen-

sions primitives et présentent alors l'aspect de petits sacs réduits à leurs parois et complètement vidés de leur contenu. Les spermatozoïdes déjà mûrs ne disparaissent cependant pas comme le font les ovocytes, mais vont s'accumuler dans la vésicule séminale qui augmente de volume et où ils restent parfaitement vivants jusqu'aux premiers accouplements du printemps.

Un fait important mérite d'être signalé. Chez les femelles, l'ovaire, après la résorption hivernale des premiers ovocytes, reprend son activité au printemps. Chez les mâles au contraire, la régression des testicules est irréversible; ces derniers ne redeviennent pas fonctionnels et les mâles ne peuvent utiliser par la suite que les spermatozoïdes préalablement accumulés dans leur vésicule séminale. J. Pantel (1) avait déjà entrevu ces faits d'après l'observation de quelques individus de Forficules. Il avait notamment remarqué des testicules « rapetissés » chez des mâles, au début du printemps et l'existence de corps jaunes en hiver chez des femelles, indice disait-il d'une ponte récente, mais qu'il n'avait cependant jamais constatée. Il attribuait la réduction des testicules à l'action parasitaire des Grégarines qui encombrent souvent le tube digestif de l'Insecte. Or, parmi les quelques centaines de mâles que nous avons examinés, nombreux étaient ceux qui étaient dépourvus de tout parasite et dont les testicules étaient pourtant dégénérés. L'action parasitaire ne serait donc pas en cause.

Le fait que chez les femelles, les ovocytes dégénèrent parfois à l'automne alors qu'ils n'ont pas encore atteint leur complet développement, laisse supposer que des facteurs externes (température ?) ou des facteurs de nutrition pourraient intervenir à un moment très précis au début de l'hibernation, sur des imagos plus ou moins âgées. Ces facteurs pourraient toucher le fonctionnement des gonades, par l'intermédiaire des glandes endocrines.

En ce qui concerne plus spécialement les femelles, on peut imaginer un processus analogue à celui qu'on connaît chez les Dytiques, c'est-à-dire une croissance suivie d'une régression des ovocytes, et ceci jusqu'à ce qu'un facteur (hormonal ?) soit suffisamment agissant pour amener le développement complet des ovocytes et provoquer la ponte, condition qui, dans le cas de *Forficula auricularia*, serait réalisée au printemps.

Les expériences actuellement en cours nous permettront vraisemblablement d'apporter des précisions à ce sujet, dans une publication où seront également décrits avec plus de détails les différents processus que nous n'avons fait que signaler ici.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) *La Cellule*, 29, fasc. I, 1913.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National agronomique,*
16, *rue Claude-Bernard, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action du Nembutal sur les glucides du foie chez le Rat normal, pancréatectomisé « totalement », ou surrénalectomisé.* Note de MM. **René Agid** et **Pierre Mialhe**, présentée par M. Robert Courrier.

Le Nembutal élève le glycogène hépatique du Rat à jeun. Cet effet persiste après pancréatectomie mais est complètement aboli par la surrénalectomie.

Ayant observé au cours de diverses expériences des valeurs relativement élevées du glycogène hépatique chez des rats jeûnant depuis plus de 24 h et anesthésiés au Nembutal ([1]), nous avons effectué une série de déterminations du glycogène, du glucose hépatique, et de la glycémie chez des animaux normaux, après une durée d'anesthésie de 20 mn à 2 h (3,25 mg de Nembutal pour 100 g en injection intrapéritonéale). Pour tenter de préciser le mode d'action de cet hypnotique nous avons procédé aux mêmes essais sur des animaux pancréatectomisés ou surrénalectomisés.

Nous avons utilisé 71 rattes de 110 à 160 g, dont 30 rattes pancréatectomisées depuis 24 h suivant la technique de Scow ([2]) et 6 surrénalectomisées depuis 6 jours. Les animaux ainsi que les témoins sont soumis à un jeûne de 48 h (24 h seulement pour les surrénalectomisés); ils sont tués par décapitation, le foie prélevé en moins de 1 mn; une partie de cet organe est plongée dans la potasse bouillante pour la détermination du glycogène, l'autre dans l'alcool à 50 % pour celle du glucose libre.

Chez les animaux normaux ayant jeûné 24 h, après une durée d'action de 20 mn, le Nembutal relève légèrement le taux du glycogène hépatique (tableau I) : la moyenne des valeurs passe de 84 à 219 mg pour 100 g de foie frais. Lorsque la durée du jeûne est portée à 48 h, la valeur dedépart est plus élevée (260 mg % en moyenne) et le Nembutal la fait passer à 425 mg au bout de 20 mn et à 625 mg % au bout de 1 à 2 h. On n'observe pas de modifications significatives des valeurs du glucose libre et de la glycémie chez les animaux traités. Ainsi l'administration de Nembutal chez la Ratte à jeun depuis 24 à 48 h entraîne une élévation du glycogène hépatique, surtout sensible au bout de 1 à 2 h, sans altérer la glycémie. Cet anesthésique se distingue ainsi de l'éther qui amène une glycogénolyse et une hyperglycémie.

Chez les animaux totalement dépancréatés, la valeur du glycogène hépatique s'élève déjà quelques heures après l'intervention ([3]), les valeurs observées dans cette expérience confirment ce point. L'administration de Nembutal chez les rattes dépancréatées depuis 24 h amène au bout de 20 à 30 mn une élévation encore plus nette du glycogène du foie dont la valeur moyenne passe de 700 à 1000 mg % (certaines valeurs pouvant atteindre 2 g %). Les valeurs du glucose du foie et de la glycémie sont légèrement plus faibles que chez les témoins dépancréatés. L'ablation

complète du pancréas n'empêche pas l'action du Nembutal, donc la néoformation de glycogène peut avoir lieu en l'absence d'insuline.

Chez les rattes surrénalectomisées, le taux du glycogène du foie est très bas après un jeûne de 24 h (moins de 100 mg %). Il n'est pas modifié par l'administration de Nembutal, la glycémie et le glucose du foie ne varient pas non plus. La surrénalectomie supprime donc l'effet glycogénétique du Nembutal.

TABLEAU I.

Valeur du glycogène hépatique dans les différents groupes d'animaux, en milligrammes pour 100 frais. Les animaux traités par le Nembutal et leurs témoins normaux correspondants sont placés sur une même ligne horizontale.

24 h de jeûne. — Normaux.		48 h de jeûne. — Normaux.			24 h de jeûne. — Surrénalectomisés.		48 h de jeûne. — Pancréatectomisés.	
			Nembutal					
Témoins.	Nembutal 20 mn.	Témoins.	20 mn.	1 h et 2 h.		Nembutal 20 mn.		Nembutal 20 mn.
61	188	217	464	-	63	80	486	1 230
71	196	167	512	-	60	75	702	905
95	230	109	666	-	92	41	356	844
51	180	72	328	-	92	97	1 135	1 520
143	350	286	643	-	-	74	557	192
-	-	-	85	-	-	67	600	1 625
-	-	-	274	-	-	-	804	1 950
-	-	79	-	182	-	-	895	1 160
-	-	-	-	693	-	-	322	800
-	-	-	-	280	-	-	75	294
-	-	488	-	1 150	-	-	713	1 085
-	-	-	-	974	-	-	1 165	520
-	-	-	-	940	-	-	714	-
-	-	50	-	534	-	-	395	-
-	-	-	-	365	-	-	-	-
-	-	-	-	1 235	-	-	-	-

En conclusion le Nembutal provoque une élévation du glycogène du foie chez le Rat à jeun sans modifier la glycémie. Cet anesthésique n'est donc pas dépourvu d'effet sur le métabolisme des sucres et peut, par conséquent fausser certains résultats. L'insuline n'est pas nécessaire à cette action puisque la pancréatectomie ne l'empêche pas. Par contre, la surrénalectomie abolit complètement l'effet glycogénétique du Nembutal; celui-ci pourrait donc exercer son action sur la formation du glycogène par l'intermédiaire des surrénales à l'aide d'un mécanisme direct ou indirect qui reste à déterminer.

(1) Anesthésique injectable procurant une narcose rapide.

(2) R. O. Scow, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 359.

(3) R. Agid et P. Mialhe, *J. Physiol.* (Paris), 50, 1958, p. 102.

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Apport de l'étude acoustique des voix œsophagiennes à la physiologie de la phonation.* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE LAFON et GUY CORNUT, transmise par M. Henri Hermann.

La voix œsophagienne, formée à partir d'un sphincter dont l'ouverture est notoirement indépendante d'un rythme neurogène, est une suite fréquentielle d'impulsions; chaque impulsion provoque l'analyse des cavités de résonance. La voix laryngée est acoustiquement semblable : le larynx a une fonction impulsionnelle avant qu'il ne soit question de fréquence d'ouverture des cordes vocales.

L'étude acoustique des voix œsophagiennes permet de comparer leur structure à celle des voix laryngées, l'étude phonétique conjointe donne

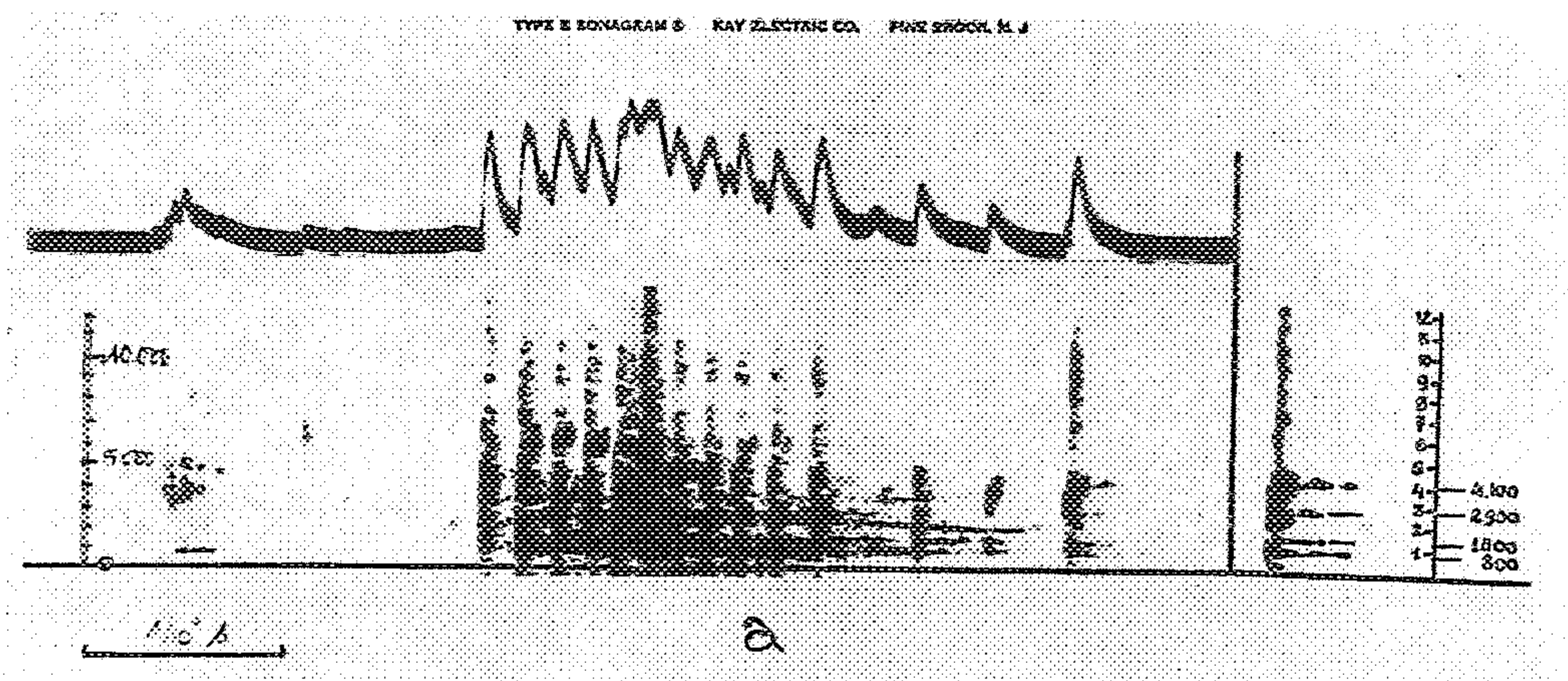


Fig. 1. — Voix œsophagienne (fréquence 50/60).
Les impulsions sont irrégulières dans leur intensité et leur rythme. Les renforcements difficilement identifiables sauf sur la dernière impulsion isolée et de forte intensité. C'est l'image des cavités correspondant au « a » en fin d'émission.

des renseignements sur la formation de la parole. En étudiant la composition acoustique de la voix des laryngectomisés, on peut déduire, par analogie, les mécanismes de la phonation normale.

Privé de son larynx, respirant par un orifice trachéal artificiel, le laryngectomisé ne dispose plus de la source d'air pulmonaire, ni du générateur laryngé. L'air est fourni par l'estomac, le rétrécissement de la bouche de l'œsophage ou de la région proche de l'hypo-pharynx, constitue le générateur sonore de remplacement. Le plus souvent, le muscle crico-pharyngé sert de sphincter vocal.

L'analyse acoustique de cette voix, faite à l'aide d'un Sona-Graph (analyseur de fréquence), montre qu'il existe des variations de fréquence d'émission du son œsophagien. Ces variations se situent entre 25 et 100 périodes, elles n'ont pas une intensité régulière. On constate des changements de hauteur suivant les phonèmes émis : souvent basse pour « au »

et « ou », la hauteur s'élève légèrement pour « a » et « o », nettement pour « i » et « é ». Ce phénomène étudié statistiquement est superposable à celui qu'on rencontre dans la voix laryngée : les rapports de fréquence sont identiques (1).

Avec un enregistrement à grande vitesse, on obtient l'analyse de chaque augmentation d'intensité, de chaque impulsion, dans l'ensemble constituant le son fondamental et ses harmoniques (*fig.* 1). On constate qu'une impulsion isolée donne des renforcements fréquentiels correspondant au phonème émis (2) : une seule impulsion entraîne la résonance des cavités de la même façon qu'une suite d'impulsions. Le nombre, l'intensité et la durée des renforcements sont conditionnés par la pente et l'intensité de l'impulsion, leur hauteur, par contre, en est indépendante. Ce phénomène est en tous points comparable à celui qu'on observe à partir du larynx

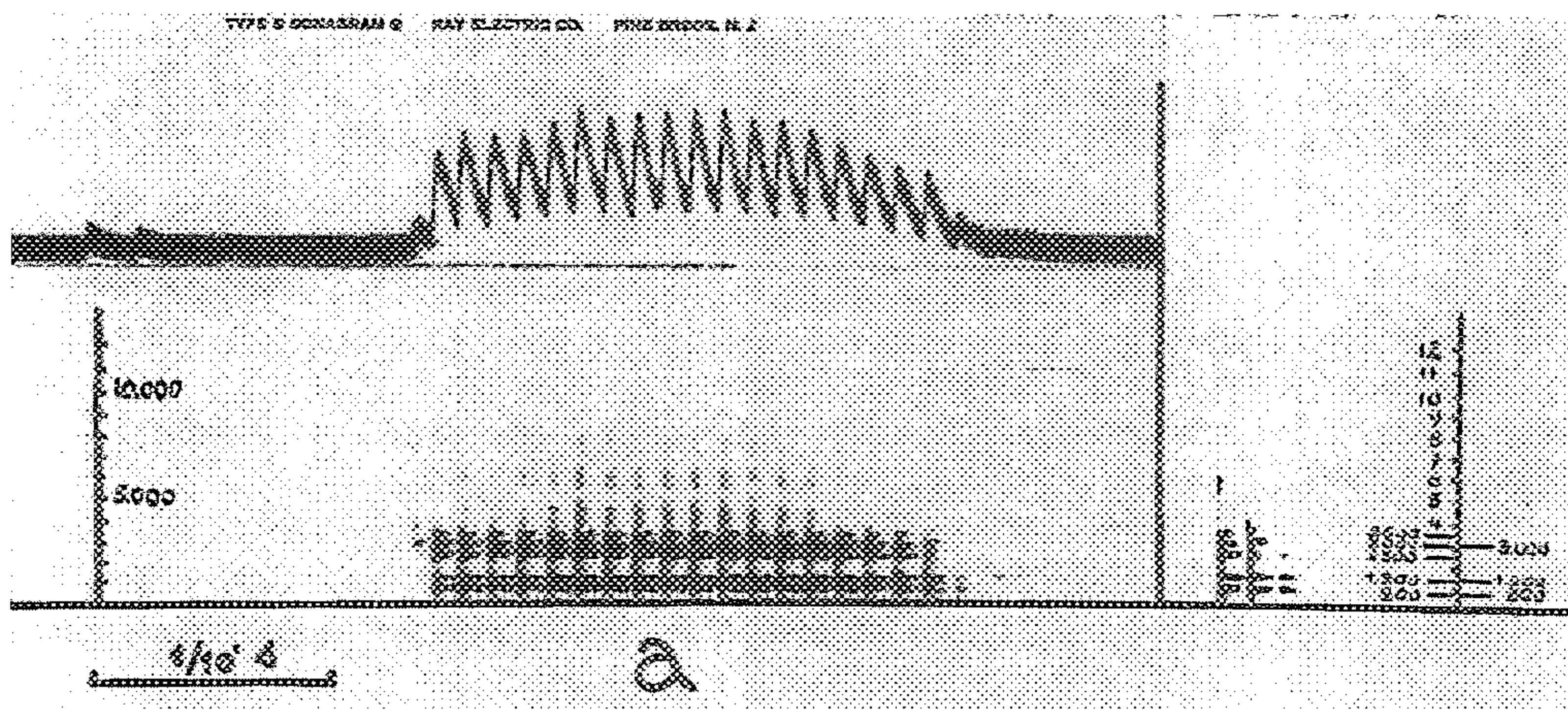


Fig. 2. — Voix laryngée (fréquence 70/80).
Les impulsions sont très régulières, les renforcements bien individualisés : on remarque le renforcement de chaque impulsion. La dernière impulsion donne des renforcements identiques à ceux de la dernière de la figure 1.

où il est plus difficile à mettre en évidence du fait de la rapidité des impulsions et de la superposition de leurs déformations (3) (*fig.* 2).

Ces constatations entraînent les conclusions suivantes :

I. Si l'on pouvait admettre qu'une structure particulière du muscle vocal laryngé et que des caractéristiques physiologiques exceptionnelles autorisent une théorie neuro-chronaxique de la fréquence du son émis, il ne peut en être de même au niveau de l'œsophage. Un sphincter ne peut démasquer activement son orifice : il le ferme. On conçoit difficilement qu'il puisse s'ouvrir à des fréquences atteignant 100 à la seconde autrement que sous l'influence d'une pression extérieure. D'autre part, quel que soit le type d'intervention faite sur le laryngo-pharynx, on retrouve toujours une variation de fréquence du son œsophagien que l'inervation locale par le rameau récurentiel existe ou non.

Le resserrement du sphincter forme une anche. La fréquence est fournie par la tension musculaire de fermeture, par la forme de l'orifice ainsi constitué et par la pression d'air qui tend à l'ouvrir. *Les caractéristiques acoustiques semblables des voix œsophagiennes et laryngées ne permettent pas d'envisager un mécanisme différent au niveau du larynx.*

II. La parole est relativement indépendante de la voix; elle représente la forme des cavités de résonance. Chaque impulsion vocale traverse ces cavités et se charge de leur fréquence propre dans la mesure de ses possibilités acoustiques (analyse impulsionnelle) (4). *La voix représente le support acoustique, la parole les déformations imposées à ce support.*

III. L'individu qui parle cherche, le plus souvent, à donner une impulsion aussi adaptée que possible aux zones fréquentielles à mettre en évidence, donc variable suivant le phonème émis.

Le larynx (comme la bouche œsophagienne du laryngectomisé) fournit d'abord une forme déterminée d'impulsion; celle-ci, par l'intermédiaire des caractéristiques physiques imposées au générateur sonore, entraîne une suite fréquentielle. *La fonction laryngée est impulsionnelle avant d'être fréquentielle* (5).

(*) Séance du 11 mai 1959.
(1) J. C. Lafon et G. Cornut, *Soc. Biol.*, Lyon, 17 novembre 1958.
(2) J. C. Lafon, *Colloque Intern. Langage et Comm.*, Paris, 23 janvier 1959.
(3) J. C. Lafon, *J. Fr. d'O. R. L.*, 7, n° 7, 1958, p. 785-792.
(4) P. Mounier-Kuhn et J. C. Lafon, *J. Fr. d'O. R. L.*, 7, n° 8, 1958, p. 949-955.
(5) J. C. Lafon, *LVIe Congrès Fr. d'O. R. L.*, Paris, 21 octobre 1958.

(*Institut d'Audio-Phonologie, Faculté de Médecine, Lyon.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité des isoeugénols (cis et trans).* Note (*) de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. René Fabre.

La toxicité pour la souris du cis-isoeugénol est très légèrement supérieure à celles du trans-isoeugénol et de l'eugénol.

La toxicité du cis-isoeugénol et du trans-isoeugénol a été déterminée sur des échantillons très purs, préparés et décrits par MM. Y. R. Naves et A. V. Grampoloff [1]. La toxicité de l'eugénol a été étudiée comparativement.

Des souris blanches (var. Swiss) de 20 (± 1) g ont reçu en une seule injection intrapéritonéale la substance essayée, dissoute à la concentration de 10 % dans de l'huile d'olive neutralisée. Les observations (620 sujets) furent prolongées pendant 30 jours; nous rapportons les pourcentages de mortalités en fonction du temps écoulé depuis l'injection pour quelques doses caractéristiques (il a été éprouvé pour chaque substance 18 doses comprises entre les maximales jamais mortelles et les minimales toujours mortelles).

Quantités administrées (g/kg).	Durée des épreuves.											
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	8 h.	18 h.	24 h.	36 h.	2 j.	3 j.	10 j.	30 j.
					Série du cis-isoeugénol.							
0,10....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,125...	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
0,150...	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
0,20....	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10
0,30....	0	20	30	60	60	60	60	60	60	60	60	60
0,35....	0	10	20	30	40	40	40	40	40	50	50	50
0,40....	10	20	40	60	60	70	70	80	80	80	80	80
0,55....	20	20	40	40	50	70	80	90	90	90	90	90
0,60....	20	50	50	50	90	90	100	100	100	100	100	100
0,75....	80	80	80	90	100	100	100	100	100	100	100	100
0,80....	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
					Série du trans-isoeugénol.							
0,20....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,26....	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
0,30....	0	0	10	30	30	30	30	30	30	30	30	30
0,40....	0	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
0,50....	10	10	10	10	20	30	30	30	30	30	30	30
0,60....	30	50	50	60	60	60	60	60	60	60	60	60
0,70....	20	20	50	50	60	60	60	60	60	60	60	60
0,80....	60	60	60	70	90	90	100	100	100	100	100	100
0,90....	80	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1,00....	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Quantités administrées (g/kg).	Durée des épreuves.											
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	8 h.	18 h.	24 h.	36 h.	2 j.	3 j.	10 j.	30 j.
	Série de l'eugénol.											
0,30....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,40....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,44....	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10
0,46....	20	20	20	20	30	30	30	30	30	30	30	30
0,50....	10	20	20	20	30	30	30	30	30	30	30	30
0,56....	30	40	50	50	70	80	80	80	80	80	80	80
0,60....	50	60	60	60	70	90	100	100	100	100	100	100
0,70....	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,80....	80	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1,00....	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Les paramètres suivants caractérisent la toxicité (en g/kg) :

Corps étudié.	Doses en 24 h maximale jamais mortelle.	Doses en 24 h minimale toujours mortelle.	DL 50 (Kaerber) (24 h).	Doses infraléthales.	Indices d'agressivité.	Temps de crise.
Cis-isoeugénol.......	0,10	0,60	0,365	0,10	0,34	3 j
Trans-isoeugénol.....	0,20	0,80	0,54	0,20	0,54	18 h
Eugénol............	0,40	0,60	0,50	0,40	0,50	24 h

L'agressivité des trois corps étudiés est de type proximal; elle se manifeste très promptement (en moins de 1 h pour les doses voisines ou supérieures à la DL 50 en 24 h) : l'animal prostré, stupéfié, s'immobilise et meurt en hypothermie au terme d'un coma silencieux, sans spasmes ni convulsions. On observe en cours d'intoxication une légère hypersécrétion lacrymale, un flux anormal de mucus nasal et d'abondantes émissions d'urines; à l'autopsie, la vésicule est gorgée de bile.

La forme cis de l'isoeugénol est très légèrement plus toxique que la forme trans, qui s'apparente beaucoup elle-même à l'eugénol.

L'agressivité du couple des isoeugénols stéréoisomériques les rapproche des deux isosafroles (²) et les écarte des deux anétholes (³).

(*) Séance du 11 mai 1959.

(¹) Y. R. NAVES et A. V. GRAMPOLOFF, *Sur les cis- et trans-isoeugénols et leurs éthers méthyliques*, Société chimique de France, 1959 (sous presse).

(²) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1413.

(³) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1465.

(*Laboratoire de Pharmacie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

PARASITOLOGIE. — *Rôle des Isopodes terrestres des genres* Armadillidium *et* Armadillo *dans le cycle de* Dicrocoelioides petiolatum (*A. Railliet*) (*Trematoda, Digenea*). Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

J'ai indiqué dernièrement [1] que le développement expérimental de *Dicrocoelioides petiolatum* (A. Railliet, 1900), parasite de la vésicule biliaire de la Pie et du Geai, peut être facilement obtenu en faisant ingérer les œufs par le Pulmoné terrestre *Helicella* (*Helicopsis*) *arenosa* (Ziegler) Rossmässler. L'évolution chez le Mollusque comporte la formation de deux générations successives de sporocystes. Les sporocystes secondaires en forme de citrons sont éliminés par le pneumostome et disséminés dans la nature. Chaque Mollusque peut ainsi décharger des sporocystes pendant plusieurs mois : ils renferment un petit nombre de cercaires à queue courte qui restent vivantes pendant plus de 24 h si les conditions d'humidité sont suffisantes.

Diverses tentatives ont été faites pour contaminer des Arthropodes placés en promiscuité avec les Mollusques. Les premiers essais (en collaboration avec M. Georges Le Masne) ont porté sur des fourmis : *Camponotus* (*Myrmentoma*) *lateralis* Olivier et *Camponotus cruentatus* Latreille; ils ont été négatifs. Des tentatives de gavage par introduction forcée des sporocystes ont été également infructueuses. Par contre, le succès a été facilement obtenu et répété à plusieurs reprises chez des Isopodes terrestres très communs; *Armadillidium vulgare* (Latreille) et *Armadillo officinalis* Duméril (déterminations A. Vandel). Les divers stades de l'enkystement des métacercaires ont pu être suivis et les Isopodes contaminés ont été utilisés à leur tour pour infester des Oiseaux. Il est donc établi par la méthode expérimentale que le cycle de *Dicrocoelioides petiolatum* nécessite deux hôtes intermédiaires : un Gastéropode Pulmoné et un Isopode terrestre. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux qui ont été obtenus aux États-Unis par J. A. Patten (1952) pour le cycle de *Conspicuum icteridorum* Denton et Byrd.

Voici quelques précisions sur ces expériences :

1. *Contamination des Isopodes.* — Les *Armadillidium* et *Armadillo* ont été maintenus pendant une durée de quatre à cinq jours dans de petites boîtes de Pétri tapissées de papier filtre humide, en compagnie de quelques *Helicopsis* rejetant abondamment des sporocystes. Ceux-ci adhéraient facilement au papier humide. Le taux de contamination des Isopodes a atteint dans ces conditions 33 % dans un lot et 71 % dans un autre. Le nombre des métacercaires enkystées variait d'un sujet à l'autre, atteignant 14 chez un *Armadillidium*.

Les Isopodes contaminés ont été conservés isolément dans des cristallisoirs et nourris de feuilles de laitues stérilisées; leur examen à intervalles progressifs, a permis d'observer les étapes de l'enkystement des métacercaires.

Chez un *Armadillidium* contaminé depuis une dizaine d'heures, quelques métacercaires ont pu être observées avant le début de l'enkystement : leur corps est alors allongé suivant son axe; il est bourré de granulations qui le rendent opaque; sa taille (300 μ) est identique à celle de la cercaire. Le stylet est encore en place mais la queue a disparu. La vessie est bien visible avec son épaisse paroi épithéliale. A un stade un peu plus avancé on observe un début d'enkystement : le corps commence à se replier sur lui-même, la ventouse orale se rapprochant de l'acetabulum; la longueur totale se réduit (245 μ en moyenne). A ce moment, une mince enveloppe est discernable, mais son épaisseur ne dépasse pas 1 μ. Cinq jours plus tard, l'enkystement est très net : la paroi atteint alors une épaisseur de 7 μ.

Chez des Isopodes contaminés depuis 37 jours, les kystes sont complètement formés et les métacercaires ont atteint leur forme définitive. Ces kystes sont ovales : leur grand axe mesure en moyenne 420 μ et leur petit axe 285 μ (dimensions relevées sur des sujets en suspension dans une goutte d'eau isotonique, sans compression ni lamelle). A ce moment la paroi est devenue très épaisse, atteignant 16 à 18 μ. La métacercaire est recourbée en crochet autour de son acetabulum; il est facile de l'extraire de son kyste par simple dissection : sa longueur totale en extension atteint 720 μ, sa largeur maximale 180 μ. Diamètre de la ventouse orale, 112 μ; acetabulum, 135 μ; pharynx, 45 μ; œsophage, 100 μ; vessie, 165 μ.

2. *Contamination d'Oiseaux.* — Pour réaliser des contaminations d'Oiseaux, j'ai utilisé des Isopodes renfermant des métacercaires âgées d'un peu plus de deux mois : une période de maturation est en effet indispensable pour que les kystes soient infectieux. Le résultat a été positif chez le Moineau friquet (*Passer montanus* L.). Le développement expérimental a été obtenu sans difficulté par ingestion forcée des Isopodes. Sur cinq Moineaux qui avaient reçu chacun un *Armadillidium*, trois ont fourni à l'autopsie des *Dicrocoelioides* dans la vésicule biliaire.

Chez un Moineau disséqué 66 h après la contamination, deux jeunes *Dicrocoelioides* ont été obtenus. Voici leurs dimensions : longueur, 1,01 mm; largeur, 280 μ; ventouse orale, 125 μ; acetabulum, 171 μ; pharynx, 45 μ. Les testicules et l'ovaire sont représentés par des amas de cellules chromophiles, mais les vitellogènes sont invisibles.

Un autre Moineau disséqué onze jours après le repas infestant a fourni des *Dicrocoelioides* de taille nettement plus grande, mais encore immatures; longueur, 1,7 mm; largeur, 450 μ; ventouse orale, 209 μ; acetabulum, 365 μ; pharynx, 89 μ. L'épuisement du matériel n'a pas permis d'obtenir des adultes complètement développés avec des œufs dans l'utérus.

3. *Durée du cycle et calendrier.* — Le début du cycle expérimental étudié ici remonte au 13 août 1958 (contamination des Mollusques par des œufs de *Dicrocoelioides* parasites d'une Pie). L'émission des premiers sporocystes a commencé le 28 octobre (soit 76 jours après) et s'est prolongée jusqu'au 2 février 1959 : pendant plus de trois mois, les *Helicopsis* maintenus au laboratoire ont déchargé régulièrement des sporocystes; leur mort a interrompu le phénomène et il est vraisemblable qu'il se serait prolongé plus longtemps dans la nature. Les contaminations d'Isopodes ont été réalisées du 5 au 10 janvier 1959; les premières contaminations de Moineaux le 17 mars. En tenant compte du temps nécessaire à l'achèvement de la croissance de l'adulte chez le Moineau, on peut évaluer la durée totale du cycle à environ neuf mois.

(*) Séance du 11 mai 1959.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2497.

IMMUNOLOGIE. — *Nouveaux vaccins contre la fièvre aphteuse.* Note (*) de M. **Louis Delpy**, présentée par M. Gaston Ramon.

Par notre technique de préparation de vaccin bovipestique tissulaire, formolé et saponiné, nous avons préparé des vaccins antiaphteux mono- et trivalents, dont l'efficacité a été expérimentalement vérifiée.

Les vaccins formolés et aluminés contre la fièvre aphteuse, du type Schmidt-Waldman, et notre vaccin tissulaire formolé et saponiné contre la peste bovine ([1]), ([2]), sont des *anavirus* additionnés d'un adjuvant. Tous deux constituent des applications de la découverte de H. Vallée, H. Carré et P. Rinjard qui, en 1926 ([3]), préparèrent le premier *anavirus*, par la méthode qui, deux ans plus tôt, avait permis à G. Ramon de préparer la première *anatoxine*.

En ce qui concerne le vaccin bovipestique, nous n'avons jamais mis en doute, de 1926 à 1950, qu'un vaccin tissulaire formolé, ne devait renfermer que du virus dévitalisé par le formol de façon irréversible, et que son pouvoir immunisant était fonction du poids de virus effectivement transformé en *anavirus*. Notre technique actuelle ([2]) ne comporte aucune opération susceptible d'abaisser la teneur en antigène spécifique. L'innocuité du vaccin est totale et permanente. Une injection de 2 ml confère une immunité de 1 à 3 ans.

En ce qui concerne le vaccin antiaphteux, par contre, H. Vallée lui-même n'était pas convaincu qu'il ne renfermât que du virus tué. On croyait à l'époque qu'il ne pouvait y avoir immunité sans infection préalable, et nous retrouvons cette croyance, plus ou moins avouée, tout au long de l'histoire des vaccins antiaphteux. Elle explique la complexité et l'incertitude des techniques, qui rendent inévitables d'énormes pertes d'antigène spécifique, exposent à des variations d'activité, et créent le risque de réapparition du pouvoir pathogène de virus dits « inactivés » ([4]). Étudiant les raisons des nombreux insuccès des vaccinations antiaphteuses, G. Ramon a recommandé, à plusieurs reprises ([5]), d'assurer la transformation totale du virus en *anavirus* stable, et d'inclure dans la dose vaccinale une quantité suffisante d'antigène spécifique. La technique de notre vaccin bovipestique tissulaire formolé et saponiné a été conçue dans le même esprit. Nous avons donc eu la curiosité de préparer des vaccins antiaphteux par cette technique même, et de vérifier les effets de ces vaccins.

Première expérience ([6]) : *Vaccin à base de virus de culture selon Frenkel.* — Nous nous sommes proposé de préparer un vaccin trivalent (O, A, C). Les virus utilisés (cultures Frenkel), avaient les titres suivants : O et A, 100 millions d'Unités Infectantes par gramme; C, 10 millions U. I./g. Le 8 septembre 1956, 50 g de tissus de chaque variante ont été broyés, mélangés et suspendus dans 450 ml d'une solution renfermant 1 pour 1000

de formol à 40 %, et 1 pour 5000 de merthiolate. On a obtenu 500 ml de suspension injectable. Après 48 h à 37°C, la stérilisation du virus a été constatée par inoculation à des souriceaux qui ont résisté. La suspension a été additionnée de saponine brute en solution titrée stérile ([7]).

Le 3 octobre 1956, six veaux ont été vaccinés avec 6 ml de vaccin renfermant 50 mg de tissus anavirulents de chaque variété O, A, C, sans réactions fâcheuses. Le 9 novembre 1956, les six vaccinés et six témoins réceptifs furent éprouvés par inoculation intralinguale de 2 000 doses léthales 50 (DL 50) de virus. Deux vaccinés contre A et C présentèrent un aphte d'inoculation, les quatre autres, aucune lésion. Quatre témoins présentèrent des lésions généralisées, deux des lésions à la bouche et aux pieds. Le 14 novembre 1956, les douze veaux ont été placés dans le même local, afin que chacun soit exposé à être infecté par les deux variétés de virus avec lesquelles il n'avait été ni vacciné ni éprouvé. Un seul vacciné présenta au pied des lésions douteuses. Les témoins présentèrent des lésions graves, généralisées chez quatre d'entre eux.

Pour si sévèrement qu'elle soit interprétée, cette expérience prouve qu'il est possible de vacciner contre la fièvre aphteuse, avec une faible dose de vaccin trivalent, préparé exactement comme notre vaccin bovipestique, et ne renfermant que du virus tué et non adsorbé. S'il apparaît par la suite que les trois *anavirus* élémentaires possèdent des pouvoirs immunisants inégaux, il suffira de les préparer séparément et de les associer en proportions inégales.

Deuxième expérience ([8]) : *Vaccin à base d'organes de veaux nouveau-nés, infectés artificiellement.* — Le matériel virulent a été obtenu par la méthode de O. Waldman, H. C. Nagel et Th. Zimmermann ([9]), qui consiste à inoculer des veaux avant qu'ils aient pu absorber le colostrum maternel. Cette méthode constitue un nouvel élément d'analogie avec notre vaccin bovipestique, préparé aussi avec des organes de veaux artificiellement infectés.

Après une période de mise au point, un premier lot de vaccin monovalent C fut préparé avec un muscle cardiaque titrant 300 000 U. I./g, et selon la technique décrite ci-dessus. Toutefois le taux de formol fut porté à 2,5 ‰, afin que la stérilisation totale du virus ne put être mise en doute. La dose vaccinale fut libéralement fixée à 1 g de tissu anavirulent, sous un volume de 5 ml, qui aurait évidemment pu être réduit.

Le 22 mars 1958, cinq veaux réceptifs furent vaccinés, sans réactions fâcheuses. Le 12 avril 1958, ils furent éprouvés, avec deux témoins, par inoculation intralinguale de 2 000 DL 50 de virus C. Un seul vacciné présenta un aphte discret d'inoculation, tandis que les témoins firent de graves infections généralisées.

Cette expérience confirme la possibilité de vacciner contre la fièvre aphteuse, avec un vaccin tissulaire formolé ne renfermant que du virus tué et non adsorbé. Elle montre aussi la possibilité de préparer un tel vaccin avec des organes de veaux nouveau-nés, infectés selon la méthode

de Waldman, Nagel et Zimmermann. Avec ce matériel, ces auteurs ont préparé du vaccin Schmidt-Waldman, mais ont dû injecter 30, 60 et 90 ml pour obtenir l'immunité contre la variété C.

Il reste à rechercher, mais nous n'avons pas les moyens de le faire, si ces nouveaux vaccins se conservent aussi bien et donnent une aussi longue immunité que notre vaccin bovipestique.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) G. CURASSON et L. P. DELPY, *Bull. Soc. centr. méd. vét.*, 1926, p. 27.

(2) L. P. DELPY, *Bull. off. int. épiz.*, 33, 1950, p. 227 (36 réf.).

(3) H. VALLÉE, H. CARRÉ et P. RINJARD, *Rev. gén. méd. vét.*, 35, 1926, p. 129.

(4) MICHELSEN, *Bull. off. int. épiz.*, 35, 1951, p. 644.

(5) *Voir* notamment : *Bull. off. int. épiz.*, 37, 1952, p. 102.

(6) Expérience effectuée à l'*Instituto Franco Argentino de productos quimicos y biologicos de Buenos Ayres*, avec la collaboration de MM. Curtil et Granjon.

(7) A la suite de notre publication de 1950 (2), divers Laboratoires commerciaux d'Amérique du Sud ont mis en vente des vaccins antiaphteux saponinés, dont la préparation n'a pas été indiquée.

(8) Vaccin préparé au laboratoire biologique de la *Cia Rhodia Brasileira* de Sao-Paulo, avec la collaboration du Docteur F. Torrès et de M. Ramounoulou. Expériences effectuées au Laboratoire d'État de Barretos (Brésil).

(9) O. WALDMAN, H. C. NAGEL et TH. ZIMMERMANN, *Bull. off. int. épiz.*, 1955, p. 708.

IMMUNOLOGIE. — *Sur le pouvoir antizymique des sérums de porcs.* Note (*) de MM. **Raoul Kourilsky** et **Rémy Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans des Communications antérieures ([1]), nous avons montré que les sérums humains, les sérums de chevaux, de lapins, de bovidés, de moutons, de cobayes, de poules, renferment des principes antizymiques normaux, dont l'action s'exerce à des degrés variables contre la gélatinolysine et la fibrinolysine élaborées dans le milieu de culture par le *proteus*, *B. subtilis*, *P. æruginosa*, *Chr. prodigiosum*, *Corynebacterium pyogenes* ([2]) et *Staphylococcus aureus* ([3]).

Dans des essais récents, nous avons recherché le pouvoir antizymique des sérums de porcs vis-à-vis de la gélatinolysine et de la fibrinolysine présentes dans les filtrats de culture de *P. æruginosa*, de *Proteus* et de *B. Subtilis*.

Le tableau ci-dessous rend compte de certains des résultats obtenus.

Quantité de sérum (en ml) capable de neutraliser 5 unités gélatinolytiques ou fibrinolytiques dans les filtrats de culture :

	P. æruginosa.		*Proteus.*		*B. subtilis.*	
N° des sérums.	Pouvoir anti-gélatinolytique.	Pouvoir anti-fibrinolytique.	Pouvoir anti-gélatinolytique.	Pouvoir anti-fibrinolytique.	Pouvoir anti-gélatinolytique.	Pouvoir anti-fibrinolytique.
1.....	+1/100 -1/50	+1/30 -1/10	+1/8 000 -1/5 000	+1/30 -1/10	+1/10 000 -1/8 000	+1/100 -1/50
2.....	+1/50 -1/30	+1/10 -1/3	+1/5 000 -1/3 000	+1/50 -1/30	+1/10 000 -1/8 000	+1/100 -1/50
3.....	+1/50 -1/30	+1/10 -1/3	+1/5 000 -1/3 000	+1/30 -1/10	+1/10 000 -1/8 000	+1/100 -1/50
4.....	+1/50 -1/30	+1/30 -1/10	+1/5 000 -1/3 000	+1/30 -1/10	+1/10 000 -1/8 000	+1/100 -1/50
5.....	+1/100 -1/50	+1/50 -1/30	+1/5 000 -1/3 000	+1/30 -1/10	+1/10 000 -1/8 000	+1/100 -1/50
6.....	+1/50 -1/30	+1/30 -1/10	+1/8 000 -1/5 000	+1/50 -1/30	+1/10 000 -1/8 000	+1/300 -1/100
7.....	+1/100 -1/50	+1/10 -1/3	+1/5 000 -1/3 000	+1/30 -1/10	+1/10 000 -1/8 000	+1/300 -1/100
8.....	+1/100 -1/50	+1/10 -1/3	+1/5 000 -1/3 000	+1/10 -1/3	+1/10 000 -1/8 000	+1/300 -1/100
9.....	+1/50 -1/30	+1/30 -1/10	+1/5 000 -1/3 000	+1/30 -1/10	+1/ 8 000 -1/5 000	+1/300 -1/100

Les sérums de porcs, de même que les sérums humains, les sérums de chevaux, de lapins, de bovidés, etc. renferment donc des principes antizymiques normaux, dont l'action s'exerce à des degrés variables contre la gélatinolysine et la fibrinolysine élaborées dans le milieu de culture par *P. æruginosas*, le *Proteus* et *B. Subtilis*.

C'est ainsi qu'une quantité de sérum de porc comprise entre 1/100e et 1/30e de ml est nécessaire pour neutraliser cinq unités gélatinolytiques de filtrat de culture de *P. æruginosa*, alors qu'il suffit d'une quantité de sérum comprise entre 1/10 000e et 1/3 000e de ml pour neutraliser

le même nombre d'unités gélatinolytiques dans les filtrats de *Proteus* et de *B. Subtilis.*

Ces résultats complètent ceux que nous avons précédemment rapportés et montrent que tous les sérums, quelle que soit l'espèce à laquelle ils appartiennent, possèdent des propriétés antizymiques normales, non spécifiques, qui annihilent l'action protéolytique (gélatinolytique et fibrinolytique) des enzymes microbiens.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140; 19, 1955, p. 361.

(2) J. VERGE, R. RICHOU et CL. QUINCHON, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 726.

(3) R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'Immunologie*, 19, 1955, p. 387.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Particules d'aspect virusal dans un épithélioma mammaire spontané transplantable du Rat. Mise en évidence au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Karl-Hermann Hollmann** et **Marcel-René Rivière**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs décrivent, pour la première fois, dans un épithélioma mammaire transplantable du Rat, des éléments dont l'image électronique est superposable à celle de corpuscules-virus. Munis d'un « nucléoide » et mesurant 70 mμ de diamètre, ces corpuscules ont été retrouvés régulièrement dans chaque passage. Le rôle éventuel de ces corpuscules dans la genèse de l'épithélioma mammaire du Rat reste à élucider.

Si l'intervention d'un facteur virusal (facteur lacté) dans la genèse de l'épithélioma mammaire est connu depuis longtemps chez la Souris, l'existence d'un agent semblable n'a jamais été démontrée chez le Rat. Au cours d'une étude au microscope électronique, Schulz ([1]) n'a pu observer de corpuscules-virus dans un épithélioma mammaire expérimental du rat, provoqué par l'or radioactif. Mais si les cancers mammaires expérimentaux sont assez faciles à obtenir chez le Rat ([2]), les tumeurs malignes spontanées sont relativement rares ([3]). Une telle tumeur spontanée a récemment été décrite par Rivière et Guérin ([4]), chez un rat femelle de souche Wistar, âgée de six mois. Cette tumeur est transplantable par greffe. Les greffes au début ne s'étaient développées qu'au bout de quelques mois. Depuis le 4e passage, ce temps de latence s'est réduit à quelques semaines, et la tumeur, d'une grande virulence, prend dans 100 % des cas et donne régulièrement des métastases. Histologiquement, il s'agissait à l'origine d'un épithélioma glandulaire typique, qui s'est dédifférencié au cours des passages.

Jusqu'à présent, nous avons eu l'occasion d'étudier au microscope électronique des fragments de tumeurs provenant du 4e passage (prélevés en janvier 1958), et des cinq derniers passages (du 31e au 35e passage, prélevés en mars-avril 1959). L'ultrastructure des cellules offre un aspect déjà souvent décrit ([5]); les noyaux sont polylobés, les lamelles de l'ergastoplasme peu développées. A côté de nombreuses mitochondries gonflées, quelques-unes sont petites et denses. Les microvésicules golgiennes peuvent être abondantes.

En plus de ces détails bien connus, on peut observer dans certaines cellules de chaque passage, des amas de particules denses, souvent en forme de grappe, dont la taille peut dépasser 1 μ de diamètre, et qui se trouvent souvent associés à une gouttelette lipidique (*fig.* 1 et 2). Une membrane très fine les limite quelquefois vers le cytoplasme environnant (*fig.* 2→). Le contour des corpuscules qui composent ces grappes est souvent difficile à reconnaître, car ils paraissent enrobés dans une matrice homogène. Par contre, leur centre (« nucléoide ») est toujours nettement visible, arrondi

ou ovalaire, très osmiophile, mesurant 50 mμ de diamètre environ. Il est entouré d'un halo clair de 10 mμ d'épaisseur environ, lui-même cerné d'une membrane simple, qui limite la particule vers l'extérieur (*fig.* 3).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Formation intracytoplasmique dense contenant de nombreux corpuscules. Par endroit on reconnaît une membrane qui entoure cet amas. (Cliché 16 606, 4e passage, G × 38 000.)

Fig. 2. — Agglomération de particules en forme de grappe associée à une gouttelette lipidique (g. l.). Noter la membrane (→) qui limite cet amas ainsi que la gouttelette vers le cytoplasme environnant. N, noyau. (Cliché 16.620, 4e passage, G × 30 000.)

Fig. 3. — Plus fort grossissement montrant la structure interne des particules : un « nucléoide » de 50 mμ de diamètre environ est entouré d'un halo de 10 mμ d'épaisseur. Celui-ci est cerné par une membrane simple (→). (Cliché 16.776, 34e passage, G × 102 000)

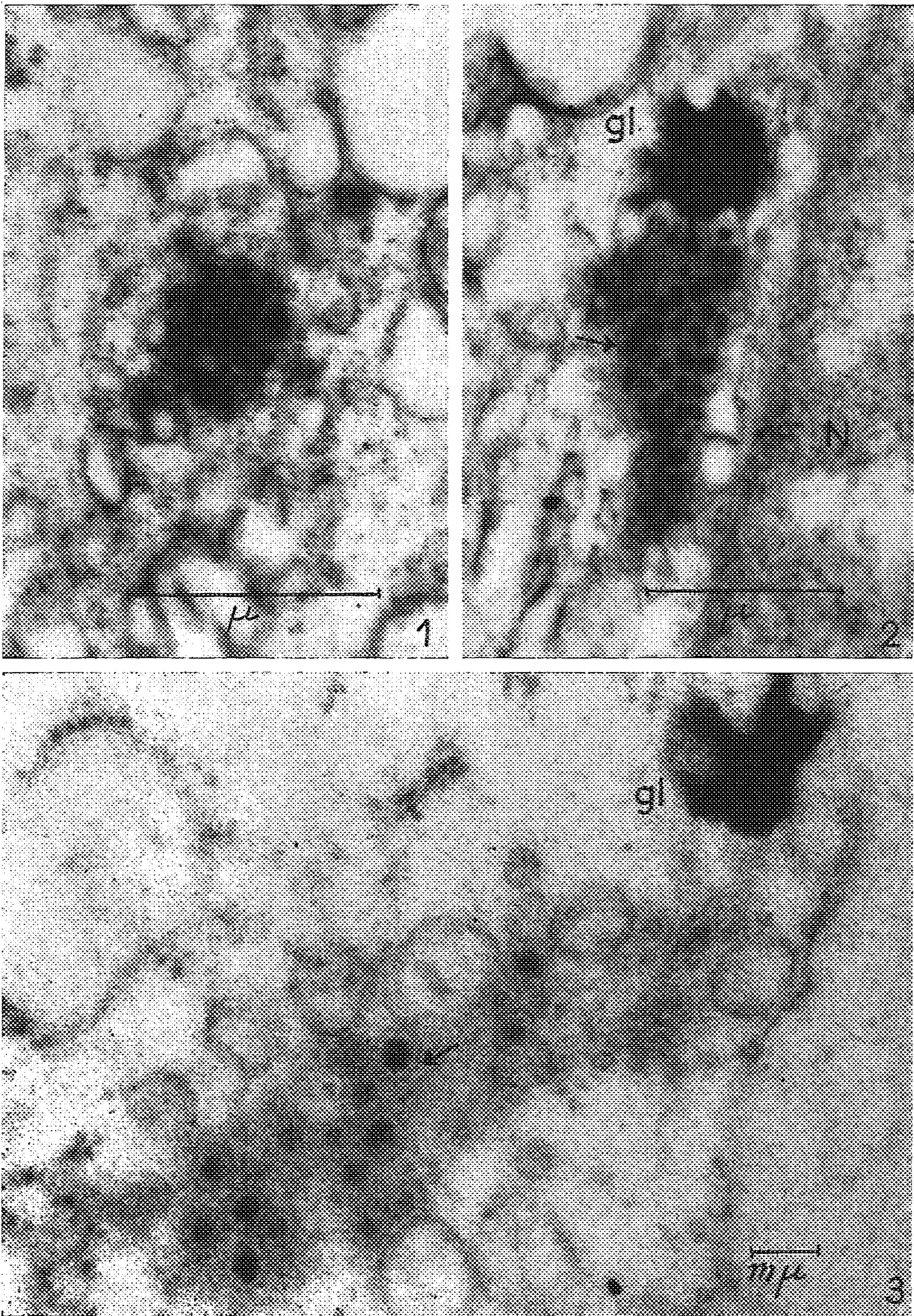
Le diamètre total d'un corpuscule ainsi composé mesure 70 mμ au maximum. Aucun rapport entre ces figures et les organites de la cellule n'a pu être établi. Elles sont tout à fait différentes des produits de sécrétion normalement observés dans la cellule de la glande mammaire en lactation [6], [7]. Jusqu'à présent, ces grappes de particules ont été retrouvées dans 8 des 21 tumeurs examinées. Elles sont assez fréquentes dans le 4e passage et bien qu'elles aient été retrouvées dans chacun des derniers passages (du 31e au 35e passage), elles y sont beaucoup plus rares. L'aspect de ces formations, et le fait qu'on peut les voir régulièrement dans tous les passages examinés, même après 15 mois, nous amène à envisager leur nature virusale. Si cette hypothèse est fondée, ce serait, pour la première fois, un argument en faveur de la nature virusale de l'épithélioma mammaire du rat, chez qui une telle origine n'a jamais pu être démontrée expérimentalement. Les essais biologiques de Lacour et Guérin [8] pour transmettre des tumeurs mammaires du rat par filtrats acellulaires, sont en effet restés sans succès. En ce qui concerne la tumeur étudiée ici, des expériences sont en cours, qui devraient permettre de savoir si les formations décrites correspondent à l'agent causal de ce néoplasme.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) H. Schulz, *Oncologia*, 10, no 4, 1957, p. 307-329.
(2) Ch. Huggins, G. Briziarelli et H. Sutton, *J. Exp. Med.*, 109, no 1, 1959, p. 25-42.
(3) M. Guérin, *Tumeurs spontanées des animaux de Laboratoire*, 1954, A. Legrand et Cie, Paris.
(4) M. R. Rivière et M. Guérin, *Bull. Cancer*, 45, no 2, 1958, p. 206-213.
(5) W. Bernhard, *Cancer Research*, 18, no 5, 1958, p. 491-509.
(6) W. Bargmann et A. Knoop, *Z. Zellforsch.*, 49, 1959, p. 344-388.
(7) K. H. Hollmann, *J. Ultrastructure Research*, 2, no 4, 1959 (sous presse).
(8) F. Lacour et M. Guérin, *Bull. Cancer*, 44, no 3, 1957, p. 373-377.

La séance est levée à 15 h 25 m.

R. C.


gl
N
μ
1
2
gl
mμ
3

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1959.

(*Suite*).

The presentation of the first Atoms for Peace award to Niels Henrik David Bohr at the National Academy of Sciences. Washington, October 24, 1957; 1 fasc. 25 cm.

La proportion égyptienne et les rapports de divine harmonie, par A. FOURIER DES CORATS. Paris, Les éditions Véga, 1957; 1 vol. 27 cm.

Dictionnaire Géorgien-Français, par ISIDOR GVARDJALADZÉ, Thbilissi, 1946; 1 vo. 20 cm.

Dictionnaire Français-Géorgien, par IVAN MATCHAVARIANI et ISIDOR GVARDJALADZÉ. Deuxième édition. Thbilissi, Édition d'État, 1955; 1 vol. 22,5 cm.

Die Wissenschaft, Bd 106. *Einführung in die Festkörperchemie*, von J. ARVID HEDVALL, mit Beiträgen von ROLAND LINDNER. Braunschweig, Friedr. Vieweg and Sohn, 1952; 1 vol. 21 cm.

Les champignons hallucinogènes du Mexique, par ROGER HEIM et R. GORDON WASSON. Paris, Éditions du Muséum national d'histoire naturelle, 1958; 1 vol. 32,5 cm.

Extraits de *Annales de la Société royale zoologique de Belgique*, fasc. 2, t. LXXXVI, 1955-1956 : *La gemmulation des Spongillides.* (IV) *Morphologie de la gemmulation chez* Ephydatia fluviatilis *et* Spongilla fragilis, par R. RASMONT. Fasc. 2, t. LXXXVII, 1956-1957 : *Étude monographique du genre* Limnocnida (Limnomeduse), par JEAN BOUILLON. Bruxelles, Université libre; 2 fasc. 24,5 cm.

Quelques aspects histologiques de Limnocnida tanganyicæ. *Observations de coupes ultrafines au microscope électronique*, in *Experimental Cell Research*, vol. XIII, nº 3, 1957. New York, Academic Press Inc.; 1 fasc. 24 cm.

Limnocnida congœnsis *nouvelle espèce de Limnomeduse du bassin du Congo*, par JEAN BOUILLON, in *Revue de zoologie et de botanique africaines*, vol. LVI, fasc. 3-4, 1957. Bruxelles, Imprimerie Vve Monnom; 1 fasc. 28 cm.

Le botaniste, série XLII, fasc. 1-6, 1958, Directeur PIERRE DANGEARD. Bordeaux; 1 vol. 25 cm.

Extraits des *Mémoires* de l'Académie royale des sciences coloniales de Belgique, t. VII, fasc. 6 : *Une mission zoologique Cemubac au Stanley Pool* (1957), par PAUL BRIEN, MAX POLL, JEAN BOUILLON. T. VIII, fasc. 1 : *A propos de deux éponges du Tanganika*, par PAUL BRIEN, DENISE GOVAERT-MALLEBRANCKE. Bruxelles, 1958; 2 fasc. 24,5 cm.

La signification du cystide des Bryozoaires et la croissance de la colonie, par PAUL BRIEN, in *Bulletin* de la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique, 5ᵉ série, t. XLIV, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Physiologie des cellules chloragogènes d'un lombricien, par P. Semal-Van Gansen, in *Enzymologia Acta biocatalytica*, t. XX, fasc. 2, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Comparaison par micro-électrophorèse, de la composition protidique de l'hémolymphe et du contenu des glandes coxales du scorpion Euscorpius carpathicus *L.*, par R. Rasmont, M. Rabaey, in *Comptes Rendus des seances de la Société de Biologie*, t. CLII, n° 6, 1958; 1 tirage à part, 24 cm.

Congrès géologique international. *Lexique stratigraphique international.* Vol. I, *Europe.* Fasc. 3 *a* : *Angleterre, Pays de Galles, Écosse*, par W. F. Whittard, S. Simpson. Fasc. 3 *a* III : *Cambrien*, par C. J. Stubblefield. Fasc. 10 *a* : *Espagne* par N. Llopis Llado. Fasc. 10 *b* : *Portugal*, par F. Moitinho de Almeida, R. Mouterde, Mlle Ch. Perrot, C. Teixeira, D. Thadeu, G. Zbyszewski. Vol. V. *Amérique latine.* Fasc. 9, 9 *b* : *Paraguay*, par Robert Hoffstetter, Federico Ahlfeld. Fasc. 9 *c* : *Falkland Islands. Iles Malouines ou Falkland Islas Malvinas*, by Raymond J. Adie. Vol. VI. *Océanie*, par Jacques Avias. Fasc. 4 : *New-Zealand*, by C. A. Fleming. Fasc. 5 : *Australie*, by N. H. Fisher, L. C. Noakes. Fasc. 5 *b* : *New South Wales*, par H. B. Vallance. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1959; 5 vol. 21 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LXXIX. *Premier colloque international de photographie corpusculaire, Strasbourg* 1er-6 juillet 1957. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Sur quelques classes de permutations, par Paul Lévy, in *Compositio mathematica.* Groningen, P. Noordhoff N. U., s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Une nouvelle classe de fonctions symboliques : les σ-fonctions, par Paul Lévy, in, *Bulletin des sciences mathématiques*, 2e série, t. LXXX, 1956. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. 24 cm.

Sur une classe de courbes de l'espace de Hilbert et sur une équation intégrale non linéaire, par Paul Lévy, in *Annales scientifiques de l'École normale supérieure.* Paris, Gauthier-Villars, s. d.; 1 fasc. 27 cm.

Fractions continues aléatoires, par Paul Lévy. Extrait de *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, série II, t. I, 1952. Palermo, I. R. E. S.; 1 fasc. 24,5 cm.

Random functions : general theory with special reference to Laplacian random functions, by Paul Lévy, in *University of California publications in Statistics*, vol. I, n° 12, 1953. Berkeley and Los Angeles, University of California Press; 1 fasc. 26 cm.

Processus semi-markoviens, par Paul Lévy, in *Proceedings of the international Congress of Mathematicians* 1954. Amsterdam, September 2-9, vol. III. 1 fasc. 23,5 cm.

Le caractère universel de la courbe du mouvement brownien et la loi du logarithme itéré, par Paul Lévy, in *Rendiconti del Circolo mathematico di Palermo*, serie II, t. IV, 1955. Palermo, I. R. E. S.; 1 fasc. 24,5 cm.

A special problem of Brownian motion, and a general theory of Gaussian random functions, by Paul Lévy, in *Proceedings of the Third Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, 1945-1946. University of California Press; 1 fasc. 26 cm.

Fonctions aléatoires à corrélation linéaire, par Paul Lévy, in *Illinois Journal of Mathematics*, vol. I, n° 2, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Fonctions linéairement markoviennes d'ordre n, par Paul Lévy, in *Mathematica japonica*, vol. IV, n° 3, 1957; 1 fasc. 26 cm.

(A suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 MAI 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Émile-Georges Barrillon** signale la présence de M. **Antonio Signorini**, Secrétaire de l'Académie des « Lincei », Professeur à l'Université de Rome et M. **Albert Portevin** celle de M. **Adrien Pouliot**, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université Laval, à Québec. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée

— de la **Solid State Circuits Conference** qui se tiendra à Philadelphie, du 10 au 12 février 1960;

— du **Symposium International sur la Chimie des Produits naturels**, qui aura lieu à Melbourne, Canberra et Sydney, du 15 au 25 août 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Candidatures de Pasteur à l'Académie des Sciences*, par Denise Wrotnowska;

2° Maria Freri. *Spettrografia ultrarossa applicata alla chimica organica* (1942-1953);

3° Pappus d'Alexandrie. *La collection mathématique*. Œuvre traduite pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes, par Paul Ver Eecke. Tomes I et II;

4° Collection des travaux de l'Académie internationale d'histoire des sciences. I. Proclus de Lycie. *Les commentaires sur le premier livre des*

éléments d'Euclide. Traduits pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes, par PAUL VER EECKE.

5° LÉONARD DE PISE. *Le livre des nombres carrés.* Traduit pour la première fois du latin médiéval en français avec une introduction et des notes, par PAUL VER EECKE.

6° DIOPHANTE D'ALEXANDRIE. *Les six livres arithmétiques et le livre des nombres polygones.* Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes, par PAUL VER EECKE (Reproduction photographique).

7° *Les sphériques de* THÉODOSE DE TRIPOLI. Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes, par PAUL VER EECKE. (Reproduction photographique).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Remarques sur le calcul des aqueducs des bassins de Radoub.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Dans une Note précédente [1], nous avons indiqué une méthode générale de calcul du débit de remplissage des bassins de radoub. Nous complétons cette étude par l'examen de divers points particuliers.

1. Le débit Q_n étant connu, ainsi que les divers coefficients K et K′, le calcul des divers débits partiels $Q_1, Q'_1, \ldots, Q'_{n-1}$, peut souvent s'effectuer plus simplement, sans recourir aux formules générales. En effet, on peut calculer

$$H_{n-1} = H_n - K_n Q_n^2,$$

$$Q'_{n-1} = \sqrt{\frac{H_{n-1}}{K'_{n-1}}},$$

$$Q_{n-1} = Q_n - Q'_{n-1},$$

puis

$$H_{n-2} = H_{n-1} - K_{n-1} Q_{n-1}^2,$$

$$Q'_{n-1} = \sqrt{\frac{H_{n-2}}{K'_{n-2}}},$$

$$Q_{n-2} = Q_n - Q'_{n-2},$$

et ainsi de suite, de proche en proche.

2. Souvent, les aqueducs larrons sont régulièrement répartis et identiques les uns aux autres. On ne peut en déduire que leurs coefficients de pertes de charge sont rigoureusement égaux, car les contractions à l'entrée des dérivations et les perturbations résultant des prélèvements dans les aqueducs principaux ne sont pas les mêmes tout le long du système : toutefois, une telle hypothèse peut être retenue, dans certains cas, pour lesquels les formules prennent alors une forme particulière.

Posons, en effet (*fig.* 1) :

$$K_n = \alpha a, \qquad K_1 = \beta a,$$

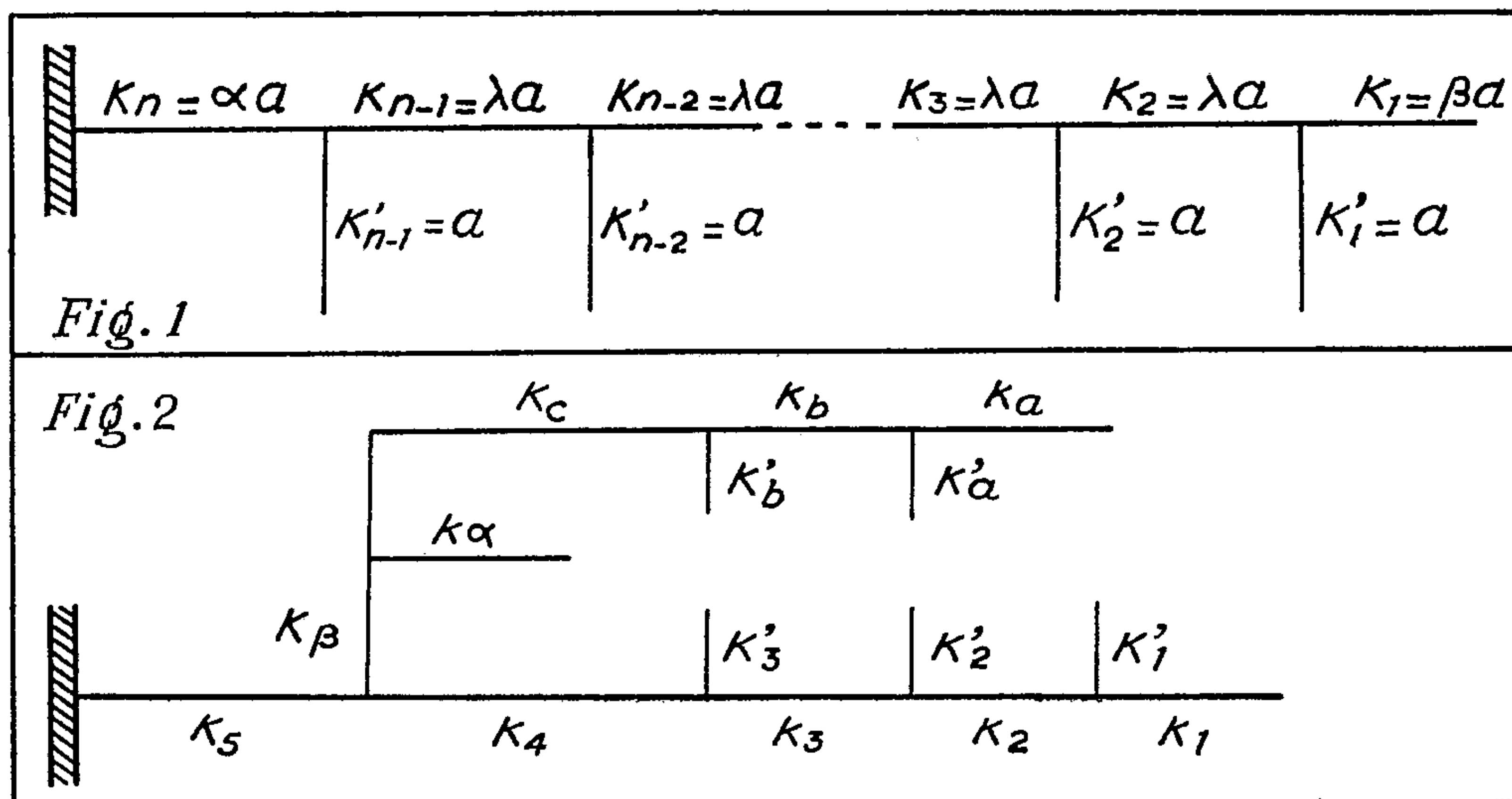
$$K_{n-1} = K_{n-2} = \ldots = K_2 = \lambda a,$$

$$K'_{n-1} = K'_{n-2} = \ldots = K'_2 = K'_1 = a,$$

en remarquant qu'en pratique K_n et K_1 ont des valeurs différentes de $K_{n-1}, \ldots, K_2$.

Les formules de notre première Note deviennent

$$\begin{aligned}
K_{ne} &= \alpha a + K_{(n-1)(n-1)'e},\\
K_{(n-1)e} &= \lambda a + K_{(n-2)(n-2)'e},\\
K_{(n-2)e} &= \lambda a + K_{(n-3)(n-3)'e},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
K_{2e} &= \lambda a + K_{11'e}.
\end{aligned}$$



Dans ces formules, $K_{mm'e}$ a pour expression

$$K_{mm'e} = \frac{a}{\left[1 + \dfrac{1}{\sqrt{\lambda + \dfrac{1}{\left[1 + \dfrac{1}{\sqrt{\lambda + \dfrac{1}{\left[\begin{array}{c}\cdots\cdots\\ \hline \cdots\cdots\end{array}\right]^2}}}\right]^2}}}\right]^2}.$$

Le deuxième membre comporte m élévations au carré, le dernier carré ayant seul une structure différente des précédents, comme le montre l'expression suivante de $K_{11'e}$:

$$K_{11'e} = \frac{a}{\left[1 + \dfrac{1}{\sqrt{\beta}}\right]^2}.$$

3. Les conditions locales peuvent conduire parfois à des systèmes de remplissage complexes, très différents du type classique considéré dans notre étude générale :

Les formules applicables dans cette hypothèse se déduisent immédiatement de celles que nous avons déjà établies.

Considérons l'exemple de la figure 2, on a, avec les notations habituelles :

$$K_{5e} = K_5 + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K_{4e}}} + \frac{1}{\sqrt{K_{\beta e}}}\right]^2} = \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K_{4e}}} + \frac{1}{\sqrt{K_\beta + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K_\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{K_{ce}}}\right]^2}}}\right]^2},$$

avec

$$K_{4e} = K_4 + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_3}} + \frac{1}{\sqrt{K_3 + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2 + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_1}} + \frac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}}}\right]^2}}}\right]^2}$$

et

$$K_{ce} = K_c + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_b}} + \frac{1}{\sqrt{K_b + \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{K'_a}} + \frac{1}{\sqrt{K_a}}\right]^2}}}\right]^2}.$$

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2539.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Peut-on utiliser les phtalates acides des alcoylcyclohexanols pour la détermination des structures de ces derniers.* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert, Yves Fagnoni** et **Georges Ivanowski.**

La comparaison des constantes de saponification de ces esters ne peut avoir qu'une valeur qualitative.

Dans une première Note ([1]), l'un de nous, Daniel Capon et Mlle M. M. Claudon avons montré que les constantes de vitesse de saponification des phtalates acides des méthyl-3, et méthyl-4, cyclohexanols-1, *ee* d'une part *ea* d'autre part, sont identiques aux erreurs d'expérience près. Nous en avons conclu ([1]), « hypothèse la plus simple » ([2]), que ces groupes méthyle n'ont aucune influence sur le groupe ester situé en 1 et que les différences dans les constantes k de saponification de ces couples *ee* et *ea* dans des conditions bien déterminées de température et de milieu, devaient être attribuées à l'action d'atomes d'hydrogène axiaux.

Dans une deuxième Note ([3]) nous avons établi que les constantes de saponification des dérivés méthylés en 3 sont systématiquement très légèrement inférieures à celles des isomères méthylés en 4; notre conclusion est devenue qu'un groupe méthyle en 3 ou 4 a une influence en 1, mais pratiquement la même dans les deux cas. Par ailleurs en position 4, la nature du groupe alcoyle substituant se reflète dans la valeur de la constante de saponification; le rapport $k_{éq}/k_{ax}$ pour un groupe alcoyle donné est d'autant plus grand que ce groupe est plus ramifié car k_{ax} est de plus en plus petit et diminue beaucoup plus vite que $k_{éq}$.

1. (Y. F. et G. I.). — Notre conclusion cessait d'être en accord avec celle de Winstein et Holness ([4]) qui ont noté que les tertiobutyl-3*e*-cyclohexanols-1*e* et tertiobutyl-4*e*-cyclohexanols-1*e* présentent la même constante de saponification sodique dans l'eau à 50° (β : 4,36, γ : 4,50 en multipliant leurs nombres par 3 600 pour ramener le temps en heures) et que les isomères axiaux correspondants sont également totalement comparables entre eux (k_2 : 0,47 et 0,49) (en réalité ils n'ont porté leur attention que sur les nombres obtenus par eux à 50°, car à 75° leurs résultats numériques ne sont plus superposables par couples).

Par suite nous avons examiné la saponification des phtalates acides d'isopropyl-3*e* (et 4*e*) cyclohexanols-1 et trouvé les nombres suivants ([7]) :

Éthanol à	20 %.			4 %.
Température	70°.			50°.
	1*e*.		1*a*.	1*e*.
	(Y. F.).	(G. I).	(Y. F.).	(Y. F.).
Isopropyl-3*e*-cyclohexanol-1	6,54	6,33	2,24	3,44
» -4*e*- » -1	7,6	7,67	2,36	3,92
Méthyl-3*e*- » -1	8,4	-	3,31	-

Les conditions de travail des trois premières colonnes (20 %, 70°) sont nos conditions opératoires habituelles; celles de la dernière (4 %, 50°) ont été adoptées de façon à se rapprocher au maximum des conditions de Winstein et Holness sans opérer toutefois dans l'eau pure car cela présente des inconvénients. On constate ici qu'il n'y a plus superposition des valeurs des constantes de saponification des isopropyl-3*e* et isopropyl-4*e*-cyclohexanols-1*e* en toutes conditions.

2. (Y. F.). — Très rapidement nous avons observé [1], [3] que si les molécules cyclohexanoliques comportent deux groupes méthyle en 3, 4 ou 5 au lieu d'un, ces deux groupes impriment à la constante de saponification une diminution plus ou moins nette. Cela rendait douteuse la conclusion initiale de la non-influence d'un groupe méthyle en 3*e* ou 4*e* sur la fonction ester en 1*e* ou 1*a*. Nous avons ensuite [3] confirmé cette influence de deux groupes méthyle en 3, 4 ou 5.

Par de nouvelles expériences nous mettons encore en relief cette intervention d'un groupe méthyle en 3 ou 5 ainsi qu'il résulte de la comparaison suivante :

	k_2.
Méthyl-2*e*-cyclohexanol-1*e*	2,40
Diméthyl-2*e*-5*e*-cyclohexanol-1*e*	2,03

De plus Eliel [5] ayant trouvé l'égalité des constantes d'estérification du cyclohexanol et du diméthyl-4*e*-4*a*-cyclohexanol-1, par l'anhydride acétique à 25° au sein de la pyridine, nous avons de nouveau comparé ces alcools à travers la saponification de leurs phtalates acides aboutissant aux constantes suivantes :

		Précédemment.	
	(Y. F.).	(Y. F.).	(D. C.).
Cyclohexanol	7,32	7,42	7,11
Méthyl-4*e*-cyclohexanol-1*e*	8,7	8,6	8,25
Diméthyl-4*e*-4*a*-cyclohexanol-1	6,65	-	6,58

Il n'y a donc pas égalité des vitesses de saponification.

3. (G. I.). — Il fallait par suite acquérir une connaissance aussi profonde que possible du phénomène de la saponification sodique des phtalates acides de cyclohexyle à l'état de sel de sodium. A cet effet, nous avons éprouvé diverses influences : par changement de milieu, en agissant sur la température, en examinant l'effet de sel.

A. *Influence du milieu.* — Vavon et ses élèves [6] avaient travaillé soit dans l'eau pure soit dans l'éthanol à 75 %; or il résulte de la comparaison de leurs nombres concernant divers phtalates acides, que la constante k la plus élevée à une température donnée est tantôt celle mesurée dans l'eau (par exemple α-méthylcyclohexanols à 39°) tantôt celle acquise en milieu hydroéthylique à 75 % d'éthanol (par exemple α-isopropylcyclohexanols à 69°). Nous avons ainsi examiné un certain nombre de phtalates acides à 70° pour diverses richesses en éthanol et noté dans tous

les cas l'existence d'un minimum de vitesse de saponification, les courbes étant d'autant plus aplaties que l'influence du groupe méthyle est plus accentuée; ce dernier se situe alors en α par rapport à la fonction. L'étude particulièrement approfondie de la saponification du phtalate acide de cyclohexyle a montré que le minimum se place à 50 % d'éthanol ou tout au moins à une concentration très voisine de ce nombre.

TABLEAU I.

k_2^{70} des phtalates acides des méthylcyclohexanols suivants à l'état de sel de sodium.

Titre en éthanol (%).	Cyclo-hexanol. (I)	CH_3... OH...	2e. 1e. (II)	2e. 1a. (III)	3e. 1e. (IV)	3e. 1a. (V)	4e. 1e. (VI)	4e. 1a. (VII)	3e-3a 5e-5a. 1. (VIII)
4.....	12,9		3,97	2,56	14,49	5,22	15,40	5,765	9,85
20.....	7,6		2,35	1,41	8,35	3,13	8,90	3,685	5,11
50.....	3,95		1,35	0,98	4,01	1,985	4,215	2,01	2,32
80.....	8,67		3,41	2,66	10,06	4,93	10,76	5,465	6,28

Aux grandes vitesses de réaction il y a donc un certain décalage entre les constantes concernant les isomères 1,3 et 1,4 par couple, aussi bien entre les isomères de type *ee* (IV) et (VI) qu'entre ceux du type *ea* (V) et (VII). De plus on note alors une grande différence entre le phtalate de cyclohexyle (I) d'une part, les phtalates de méthyl-3*e* (ou 4*e*) cyclohexyle-1*e* (IV) et (VI) d'autre part tandis qu'à 50 % les courbes correspondantes se confondent sensiblement.

Ce minimum est déplacé par modification de la température; dans le cas du phtalate acide de cyclohexyle on le retrouve à la concentration de 65 % d'éthanol à la température de 50° :

Éthanol à	k_2.	Éthanol à	k_2.
4 %............	3,425	65 %.............	0,88
30 »............	1,45	80 ».............	1,44
50 «............	0,90		

B. *Influence de la température.* — Tous les corps précédents ont été réexaminés à 50° dans l'alcool à 50 % ce qui a donné les nombres du tableau suivant dressé par rapport à des constantes k_2 décroissantes (erreur expérimentale sur k_2 : 2,5 %) :

Ester. Méthyl.	OH.		k_2. Temp..... 70°.	50°	$\frac{k_2^{70}}{k_2^{50}}$.
4*e*	1*e*	(VI)	4,215	0,99	4,26
3*e*	1*e*	(IV)	4,01	0,895	4,48
4*e*	1*a*	(VII)	2,01	0,425	4,73
3*e*	1*a*	(V)	1,985	0,411	4,83
2*e*	1*e*	(II)	1,35	0,26	5,19
2*e*	1*a*	(III)	0,98	0,18	5,44
Cyclohexanol		(I)	3,95	0,90	4,39
3*e*-3*a* 5*e*-5*a*	1	(VIII)	2,32 ± 0,058	0,515 ± 0,013	4,50 ± 0,22

On note ainsi, chez les dérivés monométhylés, tout au moins entre 50 et 70°, une variation d'autant plus grande que k_2 est plus petit; (I) et (IV) sont pratiquement identiques et (VIII) s'intercale entre (IV) et (VII).

C. *Effet de sel.* — Une autre manière de comparer les isomères méthylés en β et γ, a consisté à apprécier l'effet d'une quantité fixe de chlorure de sodium (0,8766 g dans 250 cm³ de solution, valeur qui sera justifiée dans un Mémoire ultérieur). Les effets suivants ont été notés à diverses concentrations en éthanol à la température de 70° :

	k_2.				
Éthanol à	(I)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
4 %............	14,38	-	-	17,13	-
50................	5,21	5,52	2,685	6,02	2,925
80................	14,6	-	-	17,45	-

Il y a ici une différence plus nette entre les phtalates acides de β-méthyl- et de γ-méthylcyclohexanols équatoriaux (IV et VI) ou axiaux (V et VII), l'ordre croissant restant le même. La considération des colonnes (I) et (VI) montre que le minimum de vitesse de saponification se maintient. De plus par comparaison avec le tableau I du paragraphe A on constate que l'effet de sel est d'autant plus manifeste que le titre en éthanol est plus élevé.

Ces expériences sont continuées pour pénétrer davantage dans le mécanisme de la saponification.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) R. Cornubert, D. Capon et Mlle M. M. Claudon, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 718.

(2) R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 996.

(3) R. Cornubert, Y. Fagnoni et G. Ivanowski, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 378.

(4) Winstein et Holness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5562.

(5) Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3600.

(6) Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 49, 1931, p. 1002-1003.

(7) Pour comparaison nous fournirons les constantes concernant les isomères en 1.2 (à 70°, dans l'éthanol à 20 %) : isopropyl-2 *e*-cyclohexanol-1 *a* : 0,055; isopropyl-2 *e*-cyclohexanol-1 *e* : 0,805.

Faculté des Sciences de Nancy,
(Laboratoire de Chimie organique.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Généralisation du groupe fondamental d'une variété différentiable.* Note (*) de M. **Costake Teleman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Restriction du groupe $\Gamma_{x_0}(X)$ construit dans une Note précédente, dans le cas où X est une variété différentiable. Topologisation du groupe ainsi obtenu.

Soit X une variété différentiable de classe C^1. Désignons par $\Omega'(X, x_0, x_1)$ l'ensemble de chemins $f: I \to X$, continûment différentiables par portions (en nombre fini). Décomposons Ω' en classes d'homotopies $\{f\}$, d'une part, et en classes $\dot{f}$, d'autre part, ces dernières étant définies comme dans [2], avec la seule différence que $R_0(f, g)$ signifiera ici : $g = f \circ \varphi$ avec φ homéomorphisme différentiable avec $\varphi(0) = 0$. On a $\dot{f} \subset \{f\}$.

Dans chaque classe $\{f\}$ nous définirons une topologie de la manière suivante : Soit ds^2 une métrique riemannienne positivement définie, choisie une fois pour toutes dans X. Soient $f \sim g$ deux chemins homotopes de X et $h: I \times I \to X$ une homotopie de classe C^1 de f et g. Soit $\sigma(h)$ l'aire de la surface image de h dans X. Nous désignerons par $\rho(f, g)$ la borne inférieure des nombres $\sigma(h)$, relatifs à toutes les homotopies h de f et g. On a les propriétés

$$R(f_1, f_2),\quad R(g_1, g_2) \quad \text{entraînent} \quad \rho(f_1, g_1) = \rho(f_2, g_2);$$
$$\rho(f, g) + \rho(g, l) \geqq \rho(f, l).$$

Il en résulte que la fonction réelle non négative $\dot{\rho}$ définie sur $\Omega'(X, x_0, x_0)/R \times \Omega'(X, x_0, x_0)/R$ par $\dot{\rho}(\dot{f}, \dot{g}) = \rho(f, g)$ est un écart sur Ω'/R car $\dot{\rho}$ satisfait à l'inégalité

$$\dot{\rho}(\dot{f}, \dot{g}) + \dot{\rho}(\dot{g}, \dot{l}) \geqq \dot{\rho}(\dot{f}, \dot{l}).$$

Les ensembles $S(\dot{f}_0, r) = \{\dot{f} \mid \dot{\rho}(\dot{f}, \dot{f}_0) < r\}$ définissent une base de voisinages dans chaque classe d'homotopie de $\Omega'(X, x_0, x_0)/R$.

On a donc défini dans chaque classe d'homotopie une topologie et la topologie de $\Omega'(X, x_0, x_0)/R$ sera, par définition, la somme de ces topologies.

Théorème I. — *L'ensemble* $\Gamma'_{x_0}(X) = \Omega'(X, x_0, x_0)/R$, *doué de la topo-*

logie précédente et de la loi de multiplication $(\dot{f}, \dot{g}) \to \dot{f}\dot{g}$ *est un groupe topologique.*

La continuité de l'application $(\dot{f}, \dot{g}) \to \dot{f}\dot{g}$ résulte de l'égalité évidente pour les chemins $f, f', g, g' (f \sim f', g \sim g')$

$$\dot{\rho}(\dot{f}\dot{g}, \dot{f}'\dot{g}') \leqq \dot{\rho}(\dot{f}, \dot{f}') + \dot{\rho}(\dot{g}, \dot{g}')$$

et la continuité de l'application $\dot{f} \to \dot{f}^{-1} = \dot{\bar{f}}$ est une conséquence de

$$\dot{\rho}(\dot{f}^{-1}, \dot{g}^{-1}) = \dot{\rho}(\dot{f}, \dot{g}).$$

La fonction $\dot{\rho}$ est invariante par rapport aux translations de ce groupe, donc

$$\dot{\rho}(\dot{f}\dot{g}_1, \dot{f}\dot{g}_2) = \dot{\rho}(\dot{g}_1\dot{f}, \dot{g}_2\dot{f}) = \dot{\rho}(\dot{g}_1, \dot{g}_2).$$

Le groupe topologique $\Gamma'_{x_0}(X)$ n'est pas séparé, car on peut avoir $\dot{\rho}(\dot{f}, \dot{g}) = 0$ pour $\dot{f} \neq \dot{g}$. Soit α la fermeture de l'unité dans $\Gamma'_{x_0}(X)$. Le groupe $\mathcal{G}_{x_0}(X) = \Gamma'_{x_0}(X)/\alpha$ est un groupe topologique séparé, dont la topologie est induite par la métrique $\dot{\rho}$.

Théorème II. — *Une connexion infinitésimale* C *dans un espace fibré différentiable* E(X, F, p, G) *définit un homomorphisme continu* φ_C *de* $\Gamma'_{x_0}(X)$ *dans le groupe topologique* G.

Théorème III. — *Toute représentation continue* φ *de* $\Gamma'_{x_0}(X)$ *dans un groupe topologique* G *d'automorphismes de l'espace topologique* F *définit un espace fibré* E(X, F, p, G) *et une connexion* C *dans* E, *tels qu'on ait* $\varphi_C = \varphi$.

Une connexion étant une loi permettant d'associer à tout chemin f de X, continûment différentiable par portions, un chemin de E, se projettant sur f et à origine arbitrairement choisie dans $p^{-1}(f(0))$.

La démonstration s'appuie sur la considération de l'espace $\mathcal{U}'_{x_0}(X, \Gamma', \pi')$ ayant pour points les classes $\dot{f}$ des chemins $f \in \Omega'(X, x_0, x)$, $x \in X$, avec x_0 fixe. Dans $\mathcal{U}'_{x_0}$ on introduit un écart $\dot{\rho}(\dot{f}, \dot{g})$ à l'aide des applications $h : I \times I \to X$ continûment différentiables par portions, telles que $h(0, t) = f(t)$, $h(1, t) = g(t)$, $h(s, 0) = x_0$, en posant $\dot{\rho}(\dot{f}, \dot{g}) = \inf\{\sigma(h)\}$, $\sigma(h) =$ aire de l'image de $h +$ longueur de $h(s, 1)$. L'écart $\dot{\rho}$ définit une topologie dans $\mathcal{U}'_{x_0}(X, \Gamma', \pi')$, qui devient un espace fibré principal sur X, avec la projection $\pi'(\dot{f}) = f(1)$, les applications $u' \to s'u'$, $s' \in \Gamma'_{x_0}(X)$, étant des homéomorphismes des fibres de $\mathcal{U}'_{x_0}$. L'équivalence définie dans l'espace topologique $\mathcal{U}'_{x_0} \times F$ par $(u', y) \approx (s'u', \varphi(s')(y))$, $y \in F$ donne un espace topologique quotient E, fibré sur X, à fibre F et à groupe structural : image $\varphi \subset G$. L'application canonique de $\mathcal{U}'_{x_0} \times F$ sur E est ouverte, l'équivalence étant définie par des homéomorphismes. La connexion se construit par la méthode donnée dans [2].

THÉORÈME IV. — *Le groupe* $\mathcal{G}_{x_0}(X) = \Gamma'_{x_0}(X)/\alpha$ *est un groupe de Lie généralisé, c'est-à-dire à tout élément g de* $\mathcal{G}_{x_0}(X)$, *différent de l'unité, on peut associer un homomorphisme continu de* $\mathcal{G}_{x_0}$ *sur un groupe de Lie* $\mathcal{L}$, *tel que l'image de g ne soit pas l'unité de* $\mathcal{L}$.

Cela tient à ce que pour tout chemin f, fermé en x_0, de X, on peut associer une métrique riemannienne dans X, telle que l'élément du groupe d'holonomie correspondant à f ne soit pas la transformation identique, si f n'est pas l'unité et $f \notin \alpha$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) CH. EHRESMANN, *Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950.

(2) C. TELEMAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2845.

TOPOLOGIE. — *Groupes de Riesz.*
Note de M. **Marc Zamansky**, présentée par M. Jean Leray.

Soit E un groupe de Riesz (ordonné, réticulé), F un groupe ordonné 2-divisible, f une représentation de E dans F. Pour toute suite de Cauchy dans E [définie au moyen de $f(|x|)$ où $x \in E$] existe une suite équivalente monotone.

Le résultat qui est exposé dans cette Note intéresse plusieurs questions évoquées dans la plupart des théories de l'intégration, dans les travaux de nombreux auteurs (Loomis, Riesz, Stone, etc.), des Ouvrages de Bourbaki (*Espaces vectoriels topologiques*, *Intégration : passim*, exercices).

Les groupes qui interviennent sont notés additivement.

J'appelle *groupe de Riesz* E, un groupe (abélien) ordonné, réticulé, c'est-à-dire tel que si x et $y \in E$, $\sup(x, y)$, $\inf(x, y) \in E$. Sur un tel groupe on définit $|x| = \sup(x, -x)$ et l'on a

$$2\sup(x, y) = x + y + |x - y|, \qquad |x + y| \leqq |x| + |y|, \qquad \big||x| - |y|\big| \leqq |x - y|.$$

Dans un groupe de Riesz, on a l'égalité suivante [*cf.* ([1])] :

$$(1) \qquad 2^m \sup(x_1, \ldots, x_{m+1}) = x_1 + \sum_{k=2}^{m+1} 2^{k-2} x_k + \sum_{p=1}^{m} y_p,$$

où

$$|y_1| \leqq \sum_{k=2}^{m+1} 2^{m+1-k} |x_1 - x_k|, \qquad |y_p| \leqq \sum_{k=p+1}^{m+1} 2^{m+p-k-1} |x_p - x_k| \qquad (p = 2, 3, \ldots, m).$$

Cette égalité est aussi valable pour $2^m \inf(x_1, \ldots, x_{m+1})$, les valeurs des y_p étant différentes, mais les majorations les mêmes.

Soit, d'autre part, F un groupe ordonné jouissant de la propriété que pour tout $x \in F$, existe $y \in F$ tel que $2y = x$, on écrira $y = x/2$. Un tel groupe sera appelé *groupe ordonné 2-divisible.*

Soit maintenant f une représentation d'un groupe de Riesz E dans un groupe ordonné 2-divisible F : quels que soient x, $y \in E$, on a $f(x + y) = f(x) + f(y)$ et $x \geqq 0$ entraîne $f(x) \geqq 0$.

Si l'on pose $\varphi(x) = f(|x|)$, par passage au quotient $E/\varphi^{-1}(0)$, on obtient encore un groupe de Riesz et une représentation f telle que $f(|x|) = 0$ entraîne $x = 0$. On suppose cette opération faite.

On dira qu'une suite (x_p) d'éléments de E tend vers zéro, si quel que soit $0 < a \in F$, on a $f(|x_p|) \leqq a$ pour tout $p \geqq P(a)$ où P est un entier convenable. On écrira $\lim_{p\infty} f(x_p) = 0$. On dira que f définit sur E une *pseudo-topologie.*

Si pour une suite (x_p) d'éléments de E existe une permutation de l'ensemble des entiers naturels pour laquelle (x_p) est transformée en une suite monotone, on dira que (x_p) est *régulière.*

Une suite de Cauchy est définie par $\lim f(|x_p - x_q|) = 0$ et deux suites de Cauchy sont dites *équivalentes* si $\lim f(|x_p - y_p|) = 0$.

Soit a un élément positif de F. Dans toute suite de Cauchy (x_p), existe une suite équivalente que nous désignons encore par x_p telle que $f(|x_p - x_q|) \leqq a/2^p$ pour tout $q \geqq p$.

Pour une telle suite, soit $y_{m,n} = \sup(x_m, x_{m+1}, \ldots, x_n)$ $(m \leqq n)$. En usant de l'égalité (1) on a

$$x_m \leqq y_{m,n}, \qquad 0 \leqq f(y_{m,n}) - f(x_m) \leqq \frac{3a}{2^{m+1}}.$$

Donc si (n_m) est une suite croissante d'entiers, (y_{m,n_m}) est une suite de Cauchy équivalente à (x_m).

Soit alors $z_m = \inf(y_{1,n_1}, \ldots, y_{m,n_m}) \leqq y_{m,n_m}$. La suite (z_m) est décroissante. On a les inégalités suivantes :

$$z_m = z_{m-1} + y_{m,n_m} - \sup(z_{m-1}, y_{m,n_m}),$$
$$\sup(z_{m-1}, y_{m,n_m}) \leqq \sup(z_{m-1}, y_{m-1,n_m}) \leqq \sup(y_{m-1,n_{m-1}}, y_{m-1,n_m}) = y_{m-1,n_m},$$
$$z_m \geqq z_{m-1} + y_{m,n_m} - y_{m-1,n_m}.$$

D'où

$$f(z_m) \geqq f(z_{m-1}) + f(x_m) - f(y_{m-1,n_m})$$

mais comme

$$f(y_{m-1,n_m}) \leqq f(x_{m-1}) + \frac{3a}{2^m},$$

on a

$$f(z_m) \geqq f(x_m) - 3a\left(1 + \frac{1}{2} + \ldots + \frac{1}{2^{m+1}}\right)$$

et finalement :

$$f(z_m) \geqq f(y_{m,n_m}) - 6a.$$

Par conséquent :

$$z_m \leqq y_{m,n_m}, \qquad 0 \leqq f(y_{m,n_m}) - f(z_m) \leqq 6a.$$

La suite *décroissante* (z_m) est donc une suite équivalente à (y_{m,n_m}), donc à (x_m).

Mutatis mutandis, on construit une suite (z'_m) *croissante* équivalente à (x_m).

Il est évident que si (x_m) est une suite croissante, la construction de la suite (z_m) est en défaut. Mais si (x_m) est une suite de Cauchy non régulière, on peut construire (z_m) *et* (z'_m).

Nous énoncerons :

THÉORÈME. — *Soit* E *un groupe de Riesz,* F *un groupe ordonné 2-divisible, f une représentation de* E *dans* F. *Pour toute suite de Cauchy de* E, *muni de la pseudo-topologie définie par f, existe une suite de Cauchy équivalente monotone. Pour toute suite de Cauchy non régulière existe une suite équivalente croissante et une suite équivalente décroissante.*

On peut dire brièvement : le complété d'un groupe de Riesz est engendré par les suites monotones.

(1) M. ZAMANSKY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2882 et 3009.
(2) M. ZAMANSKY, *J. Math. pures et appl.*, 38, fasc. 2, 1959.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les complexes généralisés et la suite spectrale d'un fibré.* Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donnée une suite de morphismes :

$$f_i \in \mathrm{Hom}(E, E) \qquad (i \geqq 0),$$

E est un objet dans une catégorie abélienne [2] $\mathfrak{C}$, on utilise les notations suivantes :

$$Z_{i+1} = f_{i+1}^{-1}(B_i) \cap Z_i, \qquad B_{i+1} = (f_{i+1}(Z_i) \cap Z_i) + B_i,$$
$$Z_1 = E, \qquad B_{-1} = 0 \qquad (i \geqq -1)$$

pour désigner les sous-objets de E ainsi définis par récurrence.

Définition. — *Un complexe généralisé à valeur dans* $\mathfrak{C}$ *est formé par un objet* E *et par une suite* $f_i \in \mathrm{Hom}(E, E)$ *tel que*

$$f_{i+1}(Z_i) \subseteq Z_i, \qquad f_{i+1}(B_i) \subseteq B_i, \qquad f_{i+1}^2(Z_i) \subseteq B_i \qquad (i \geqq -1).$$

Il est évident que les complexes généralisés à valeur dans $\mathfrak{C}$ forment une catégorie additive $\mathfrak{G}$; un morphisme de $\mathfrak{G}$

$$h : \quad G = (E, f_i) \to G' = (E', f'_i)$$

est un morphisme $h \in \mathrm{Hom}(E, E')$ tel que

$$h f_i = f'_i h \qquad (i \geqq 0).$$

De plus, la catégorie des complexes $\mathfrak{K}$ à valeur dans $\mathfrak{C}$ peut être considérer comme une sous-catégorie de $\mathfrak{G}$:

$$\mathfrak{K} \subseteq \mathfrak{G}.$$

En effet, on a un foncteur covariant de $\mathfrak{K}$ dans $\mathfrak{G}$ qui fait correspondre à chaque (E, d) le complexe généralisé (E, f_i) où $f_i = d$, $i \geqq 0$.

Nous définissons les foncteurs homologiques associés à $(E, f_i) \in \mathfrak{G}$ par

$$H_i(E) = Z_i/B_i \qquad (i \geqq 0)$$

en remarquant que $B_i \subseteq Z_i$ d'après la définition de $\mathfrak{G}$; au cas où $E \in \mathfrak{K}$ on retrouve l'homologie de E, car $H(E) = H_i(E)$, $i \geqq 0$.

La définition implique que f_{i+1} induit une différentielle

$$\bar{f}_{i+1} \in \mathrm{Hom}(H_i(E), H_i(E))$$

tel que l'homologie $H(H_i(E))$ du complexe $(H_i(E), \bar{f}_{i+1})$ est canoniquement isomorphe à $H_{i+1}(E)$, c'est-à-dire, on a une suite des foncteurs $H_i : \mathfrak{G} \to \mathfrak{K}$ tel que $H_{i+1} = H . H_i$. Donc l'homologie d'un complexe généralisé est muni d'une structure de suite spectrale fonctorielle bien déterminée qu'on appelle la suite spectrale associée à E.

DÉFINITION. — *Une suite spectrale* E *est dite triviale au sens généralisé, si elle est isomorphe à la suite spectrale associée à un complexe généralisé.*

Cette définition est en accord avec la terminologie classique; E_r est dite triviale si $dr = 0$ pour $r \geqq 2$, alors il suffit de prendre $E = E_1$ et $f_i = d_1$, $i \geqq 0$.

THÉORÈME. — *La suite spectrale d'un fibré est triviale au sens généralisé, c'est-à-dire à chaque fibré de base* B *et de fibre* F (¹), *il existe une structure de complexe généralisé sur*

$$C(F) \otimes C(B)$$

telle que l'homologie de ce complexe est isomorphe à la suite spectrale du fibré et en plus

$$\bar{f}_n = d_n.$$

(¹) H. CARTAN, Séminaire 1956-1957.
(²) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 9, 1958, p. 119-221.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension des polynomes de Charlier et de Tschebycheff.* Note (*) de M. **Robert Campbell**, transmise par M. Joseph Pérès.

Recherche du noyau de Fejer-Cesáro d'un développement en série de polynomes orthogonaux et mise en évidence d'une famille de polynomes conduisant à des résultats simples.

$\{P_n(x)\}$ désigne une suite de polynomes orthogonaux et normés sur un segment (a, b) de l'axe réel, satisfaisant donc à la relation de récurrence

$$(x + u_{n+1})\, P_n(x) = \frac{P_{n+1}(x)}{A_{n+1}} + \frac{P_{n-1}(x)}{A_n}, \tag{1}$$

où

$$P_n(x) = k_n x^n + k'_n x^{n-1} + \ldots, \qquad A_n = \frac{k_n}{k_{n-1}}, \qquad u_n = \frac{k'_{n+1}}{k_{n+1}} - \frac{k'_n}{k_n}.$$

Soit $f(x)$ une fonction supposée développée sous la forme

$$\sum_1^{\infty} a_n P_n(x); \qquad \text{on sait que} \quad a_n = \int_a^b P_n(t) f(t)\, d\alpha(t)$$

et l'on déduit de là, grâce à (1), la formule classique, dite de Darboux-Christoffel :

$$S_n^0 = \sum_{r=1}^{n-1} a_r P_r(x) = \int_a^b \frac{\Sigma_n^0(x, t)}{x - t} f(t)\, d\alpha(t), \tag{2}$$

où

$$\Sigma_n^0(x, t) = \frac{1}{A_n}[P_n(x) P_{n-1}(t) - P_n(t) P_{n-1}(x)].$$

On se propose de rechercher ici s'il existe des cas où le même procédé qui permet de déduire (2) de (1) permettrait aussi de calculer exactement la somme de Fejer

$$\sigma_n^1(x) = \frac{1}{n} \sum_1^n S_r^0(x)$$

et, plus généralement, la moyenne $\sigma_p^n(x)$ de Cesáro d'ordre p.

Le problème revient à déterminer

$$\Phi_n(x, t) = \sum_1^n \frac{P_r(x) P_{r-1}(t)}{A_r}$$

Pour cela, on adjoint à la formule (2) la formule (2)' obtenue en changeant, dans (2), x en t et n en $n - 1$; puis on forme la combinaison linéaire

$$\frac{1}{A_n}[P_{n-1}(t) \times (2) - P_n(x) \times (2)'].$$

On obtient ainsi

$$(3) \qquad (x - t + u_{n+1} - u_n)\frac{P_n \bar{P}_{n-1}}{A_n} = \frac{P_{n+1}\bar{P}_{n-1}}{A_{n+1}A_n} - \frac{P_n \bar{P}_{n-2}}{A_n A_{n-1}} + \frac{P_{n-1}\bar{P}_{n-1}}{A_n^2} - \frac{P_n \bar{P}_n}{A_n^2}$$

où l'on a posé

$$P_n(x) = P_n, \qquad P_n(t) = \bar{P}_n.$$

La méthode qui fait passer de (1) à (2) s'applique si :

1° $u_{n+1} - u_n$ est une constante, c'est-à-dire si u_n est linéaire en n, soit $u_n = \lambda n + \mu$;

2° $A_{n+1}^{-2} - A_n^{-2}$ est une constante, c'est-à-dire si $A_n = (hn + k)^{\frac{1}{2}}$.

La classe $(E)_h$ de polynomes ainsi définis constitue une extension des polynomes de Charlier d'une part (obtenus si $h \neq 0$, $k = 0$) [1], des polynomes de Tschebycheff d'autre part ($h = 0$). Notons que $(E)_h$ contient les polynomes d'Hermite ($h = 1$, $\lambda = \mu = k = 0$), mais non ceux de Laguerre. Si $P_n \in (E)_h$, on a

$$S_n^1 = \int_a^b \frac{\Sigma_n^1(x, t)}{x - t} f(t)\, d\alpha(t),$$

avec

$$\Sigma_n^1(x, t) = [\Psi_n(x, t) - \Psi_n(t, x)] - [\Psi_1(x, t) - \Psi_1(t, x)].$$

où

$$(4) \qquad \Psi_n(x, t) = \frac{1}{x - t - \lambda}\left[\frac{P_{n+1}\bar{P}_{n-1}}{A_{n+1}A_n} - \frac{P_n \bar{P}_n}{A_n^2} + \frac{h\Sigma_n^0}{x - t}\right].$$

Si l'on désigne par Δ_x l'opérateur transformant $P_n(x)$ en $P_{n+1}(x)/A_{n+1}$ $\Psi_n(x, t)$ s'obtient facilement à partir de $\Sigma_n^0(x, t)$; (4) montre en effet, que $\Psi_n(x, t) = \mathcal{T}_x(\Sigma_n^0)$ si $\mathcal{T}$ désigne

$$\frac{1}{x - t - \lambda}\left[\Delta_x + \frac{h}{x - t}\right].$$

On a alors

$$\Sigma_n^1(x, t) = (\mathcal{T}_x - \mathcal{T}_t)(\Sigma_n^0 - \Sigma_1^0)$$

ce qui donne σ_n^1.

On obtient

$$\sigma_n^p = \frac{1}{A_n^p}\int_a^b \frac{\Sigma_n^p(x, t)}{x - t} f(t)\, d\alpha(t).$$

en calculant Σ_n^p, par l'itération répétée p fois de l'opérateur $\mathcal{T}_x - \mathcal{T}_t$. Rappelons que ce calcul de σ_n^p, considéré sous un autre aspect, nous avait conduit dans une étude antérieure [2] à la mise en évidence d'opérateurs différentiels linéaires faisant passer également de Σ_n^0 à Σ_n^p.

Ces opérateurs s'appliquaient à des $\{P_n(x)\}$ définissant une classe $(D) \neq (E)_h$. L'intersection de (D) et de $(E)_h$ ne contient comme cas classiques que les polynomes H_n d'Hermite ($\lambda = \mu = 0$, $A_n = 1/\sqrt{n}$). L'opé-

rateur $\mathcal{C}$ est alors tel que

$$(5)\qquad S_n^1(x)=\int_a^b\left[\frac{1}{x-t}(\Lambda_x-\Lambda_t)+\frac{2}{(x-t)^2}\right]\frac{\Sigma_n^0(x,t)}{x-t}f(t)\,d\alpha(t).$$

L'opérateur trouvé précédemment était tel que

$$(6)\qquad S_n^1(x)=\int_a^b\frac{1}{x-t}\left[1+\frac{1}{x-t}\left(\frac{\partial}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x}\right)+\frac{2}{(x-t)^2}\right]\Sigma_n^0 f(t)\,d\alpha(t).$$

La formule $\sqrt{n}\,H_n=x\,H_{n-1}-H'_{n-1}$, qui montre facilement que

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x}\right)\Sigma_n^0=[t-x+\Lambda_x-\Lambda_t]\,\Sigma_n^0$$

établit tout de suite l'identité des expressions de Σ_n^1 obtenues par l'application des deux opérateurs ainsi trouvés.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) Sur ces polynomes, leur fonction caractéristique, leur fonction de poids, *voir* J. MEIXNER, *J. London Math. Soc.*, 9, 1934, p. 6-13.

(2) *Ann. Éc. Norm. Sup.* 71, 1954, p. 389-419. *Cf.* aussi *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 882.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la théorie projective des ensembles.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Considérations générales sur la théorie projective des ensembles et introduction de la notion d'hyper-domaines de points qui joue un rôle fondamental dans cette théorie.

1. Les résultats de M. K. Gödel [1] sur l'hypothèse du continu généralisée, ceux de MM. K. Gödel [2], P. Novikoff [3], J. W. Addison [4] et moi-même [5] sur les hiérarchies projectives et une recherche récente de M. T. Ohkuma sur les ensembles hyper-projectifs, suggèrent la possibilité d'une théorie projective des ensembles qui couvre constructivement la théorie cantorienne des ensembles.

Cette théorie projective sera discutée en suivant l'idée de H. Lebesgue [6] et de M. K. Gödel [7]. Nous pouvons donc considérer qu'elle généralise la théorie des ensembles nommables [8]. Pour cela, il faut généraliser la notion d'analyse relative et modifier celle de nommabilité.

2. Dans mes Notes précédentes, j'ai discuté la nommabilité d'ensembles de nombres réels ou bien de points, c'est-à-dire ceux de type 1. Or, la théorie projective des ensembles concerne la nommabilité des ensembles de type supérieur et pour simplifier toute discussion dans cette théorie, nous allons considérer les ensembles contenus dans des hyper-domaines de points.

Un hyper-domaine de points est un espace de fonctionnelles sur un même domaine, et il est une généralisation du domaine fondamental $\mathfrak{J}$ de N. Lusin [9]. En outre, il peut être considéré comme une généralisation des domaines qui concernent la théorie des types d'ensembles. Pour développer, de façon arithmético-géométrique ces considérations, nous introduisons quelques topologies sur les hyper-domaines.

3. Soient $\mathfrak{S}$ un ensemble non vide et $\rho(x)$ une fonction définie sur $\mathfrak{S}$ telle que ses valeurs soient des nombres ordinaux. Quand on a $\rho(a) = \alpha$ pour un élément a de $\mathfrak{S}$, on dit que a est de *type* α. Désignons par $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ l'ensemble de tous les éléments a de $\mathfrak{S}$ tels que $\rho(a) = \alpha$. Posons maintenant les postulats suivants :

(A.1) il existe un nombre ordinal η tel que $\mathfrak{S} = \bigcup_{\alpha < \eta} \mathfrak{R}^{(\alpha)}$;

(A.2) $\mathfrak{R}^{(0)} = \mathfrak{J}$, c'est-à-dire $\mathfrak{R}^{(0)}$ est le domaine des nombres entiers;

(A.3) $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ est un anneau commutatif par rapport à l'addition $+$ et à la multiplication ., et il existe un élément unité $e^{(\alpha)}$.

Puis, étant donné un nombre ordinal α tel que $1 \leqq \alpha < \eta$, désignons par $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$ la somme de tous les ensembles $\mathfrak{R}^{(\beta)} (0 \leqq \rho < \alpha)$ et appelons-le *segment* de type α de $\mathfrak{S}$. Pour deux éléments a et b tels que $a \in \mathfrak{S}^{(\alpha)}$ et $b \in \mathfrak{R}^{(\alpha)}$, le *produit intérieur* (a, b) est défini par les postulats suivants :

(B.1) le produit intérieur (a, b) est un nombre entier;

(B.2) $(a, b \pm c) = (a, c) \pm (a, c)$;

(B.3) $(a, bc) = (a, b)(a, c)$;

(B.4) $(a, e^{(\alpha)}) = 1$, si $a \in \mathfrak{S}^{(\alpha)}$;

(B.5) pour deux éléments b et c de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, si l'on a $(a, b) = (a, c)$ pour chaque élément a de $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$, on a $b = c$.

Alors, $\mathfrak{S}$ est appelé un *système fondamental* de type η et $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ un *composant* de type α de $\mathfrak{S}$ ou bien un hyper-domaine. Par exemple, étant donné un nombre ordinal $\eta\ (\neq 0)$, nous définissons les ensembles $\mathfrak{J}^{(\alpha)} (\alpha < \eta)$ par induction transfinie comme suit : 1° $\mathfrak{J}^{(0)}$ est le domaine des nombres entiers; 2° quand $\mathfrak{J}^{(\beta)}\ (\beta < \alpha < \eta)$ sont définis déjà, $\mathfrak{J}^{(\alpha)}$ est l'ensemble de toutes les fonctions uniformes, définies sur $\bigcup_{\beta<\eta} \mathfrak{J}^{(\beta)}$ et dont les valeurs sont des entiers. Alors, l'ensemble $\bigcup_{\alpha<\eta} \mathfrak{J}^{(\alpha)}$ est un système fondamental de type η. On l'appelle un *système absolu* du type η et $\mathfrak{J}^{(\alpha)}$ le *domaine absolu* de type α. De plus, quand un sous-ensemble $\mathfrak{S}_0$ de $\mathfrak{S}$ remplit les conditions (A.1)-(A.3) pour la fonction $\rho(x)$, on dit que $\mathfrak{S}_0$ est un *sous-système* de $\mathfrak{S}$.

4. Considérons maintenant les topologies des composants $\mathfrak{R}^{(\alpha)} (1 \leqq \alpha < \eta)$ de $\mathfrak{S}$. Étant donnée une famille $\mathcal{F}$ de sous-ensembles de $\mathfrak{S}$, désignons par $\mathcal{F}^{(\alpha)} (1 \leqq \alpha < \eta)$ la famille d'ensembles A de $\mathcal{F}$ tels que $A \subseteq \mathfrak{S}^{(\alpha)}$. Alors, pour un élément b de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ et un ensemble A de $\mathfrak{J}^{(\alpha)}$, désignons par $V_\alpha(b, A; \mathcal{F})$ l'ensemble de tous les éléments c de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ tels qu'on ait $(a, b) = (a, c)$ pour chaque élément a de A et appelons-le *voisinage* de b par rapport à $\mathcal{F}$. Dès lors, les voisinages ainsi définis des éléments de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ donnent une topologie de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$. Elle est dite *topologie* de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ par rapport à $\mathcal{F}$. D'après la définition, on obtient un espace topologique et linéaire par rapport à $\mathfrak{J}$. En outre, nous donnons la topologie discrète au composant $\mathfrak{R}^{(0)}$ et nous l'appelons la *topologie* de $\mathfrak{R}^{(0)}$ par rapport à $\mathcal{F}$.

5. Or, pour un nombre fini de composants $\mathfrak{R}^{(\alpha_k)} (k = 1, 2, \ldots, n)$ de $\mathfrak{S}$, on peut définir la somme directe $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}^{(\alpha_1)} \oplus \mathfrak{R}^{(\alpha_2)} \oplus \ldots \oplus \mathfrak{R}^{(\alpha_n)}$ de ces composants. Elle consiste en toutes les suites $\langle a_1, a_2, \ldots, a_n \rangle$ d'éléments telles qu'on ait $a_k \in \mathfrak{R}^{(\alpha_k)} (k = 1, 2, \ldots, n)$. De plus, $\max(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ est appelé le *type* de cette somme directe. D'après la définition, elle est aussi un espace topologique et linéaire par rapport à $\mathfrak{J}$. D'où, pour deux sommes directes $\mathfrak{R}_1$ et $\mathfrak{R}_2$ de composants de $\mathfrak{S}$, la somme directe $\mathfrak{R}_1 \oplus \mathfrak{R}_2$ est aussi celle de composants de $\mathfrak{S}$. Soit E un sous-ensemble de $\mathfrak{R}_1 \oplus \mathfrak{R}_2$. On peut définir alors l'ensemble de tous les éléments p_1 de $\mathfrak{R}_1$ pour lesquels il existe un élément p_2 de $\mathfrak{R}_2$ tel que $p_1 \oplus p_2 \in E$. Il est désigné par $P^{(\alpha)}(\mathfrak{R}_1, E)$ ou bien $P^{(\alpha)} E$ simplement, où α est le type de $\mathfrak{R}_2$, et appelé la *projection* de type de E sur $\mathfrak{R}_1$. Pour un élément p_1 de $\mathfrak{R}_1$ (ou bien p_2 de $\mathfrak{R}_2$), désignons par $E^{\langle p_1, \cdot \rangle}$ (ou bien $E^{\langle \cdot, p_2 \rangle}$) l'ensemble de tous les éléments p_2 de $\mathfrak{R}_2$ (ou bien p_1 de $\mathfrak{R}_1$) tels qu'on ait $p_1 \oplus p_2 \in E$ et appelons-le *section* de E par rapport à p_1 (ou bien p_2).

Dès lors, étant donné un ensemble E ouvert ou bien fermé contenu dans une somme directe de composants, on peut définir les ensembles $P^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C\ldots CP^{(\alpha_n)}E$ et $CP^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C\ldots CP^{(\alpha_n)}E$, en effectuant les projections $P^{(\alpha_k)}$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ et la complémentation C sur E. Les ensembles ainsi définis sont les ensembles *hyper-projectifs* et $\max(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ est leur *type*. C'est une généralisation naturelle de la notion d'ensembles projectifs. Enfin, on peut définir les ensembles *hyper-boréliens* en généralisant la notion d'ensembles boréliens.

6. Or, étant donné un système fondamental $\mathfrak{H}$ et son sous-système $\mathfrak{H}_0$, on peut définir une *théorie relative des ensembles sur $\mathfrak{H}$ par rapport à $\mathfrak{H}_0$*. Elle est désignée par $\mathcal{S}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et si $\mathfrak{H}$ est du type η, on dit qu'elle est aussi du *type* η. Elle est une généralisation d'une analyse relative, et comme nous avons défini les ensembles nommables dans une analyse relative, nous pouvons définir les ensembles nommables dans $\mathcal{S}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *The consistency of the axiom of choice and of the generalized continuum-hypothesis*, Princeton, 1940.

(2) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 24, 1938 et 25, 1939.

(3) *Trav. Mat. Inst. V. A. Steklova*, 38, 1951.

(4) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 61, 1955 et 63, 1957.

(5) *Comptes rendus*, 242, 1956 et 246, 1958.

(6) *J. Math. pures et appl.*, 6e série, 1, 1905.

(7) *loc. cit.* (2).

(8) *Jap. J. Math.*, 28, 1958.

(9) *Leçons sur les ensembles analytiques et leurs applications*, Paris, 1930.

ANALYSE HARMONIQUE. — *Sur un théorème de Paul Malliavin.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Jean Leray.

M. Malliavin ([1]) a récemment fourni une réponse négative au problème de la synthèse spectrale, en donnant un exemple d'une $f \in A$ (classe des fonctions sommes de séries de Fourier absolument convergentes) et d'une pseudo-mesure T (distribution à coefficients de Fourier bornés) à support dans $f^{-1}(0)$, telles que $\langle f, T \rangle \neq 0$. Sa construction de f est fort délicate; l'emploi qu'il fait de f est le lemme suivant, facile à vérifier :

Lemme. — *Posons*

$$\exp(iuf(t)) = \sum_{-\infty}^{\infty} p_n(u)\, e^{int},$$

et supposons

$$\text{(C)} \qquad \sup_n \int_{-\infty}^{\infty} |up_n(u)|\, du < \infty.$$

Soit

$$h_\varepsilon(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iux} e^{-\varepsilon u^2}\, du = \sqrt{\frac{\pi}{\varepsilon}}\, e^{-\frac{x^2}{4\varepsilon}}.$$

Alors $h'_\varepsilon(f(t))$ *a ses coefficients de Fourier uniformément bornés et tend, quand* $\varepsilon \to 0$, *vers une pseudo-mesure* T, *à support dans* $f^{-1}(0)$, *telle que*

$$(1) \qquad \langle T, f \rangle = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\pi}^{\pi} h'_\varepsilon(f(t)) f(t)\, dt = -2\pi \int_{-\infty}^{\infty} p_0(u)\, du$$

M. R. Salem a eu l'idée de remplacer la construction de f par un théorème d'existence, fondé sur la considération d'une classe de séries de Fourier à coefficients aléatoires. Nous inspirant de cette idée, nous allons montrer, par des calculs relativement simples, que, *pour certaines classes de fonctions f à coefficients de Fourier aléatoires, la condition* (C) *est satisfaite presque sûrement, et l'expression* (1) *différente de zéro avec une probabilité positive.*

Soit γ_k, γ'_k ($k = 0, 1, \ldots$) des variables aléatoires gaussiennes, centrées, d'écart type ρ_k, mutuellement indépendantes; supposons $\sum \rho_k < \infty$; alors il existe presque sûrement une $f \in A$ telle que

$$f(t) = \sum_0^{\infty} (\gamma_k \cos kt + \gamma'_k \sin kt).$$

La valeur moyenne de $\exp(iuf(t))$ est $\exp\left[-(u^2/2) \sum_0^{\infty} \rho_k^2\right]$, donc la valeur moyenne de (1) n'est pas nulle. Reste à montrer que, pour un choix convenable des ρ_k, (C) est presque sûrement satisfaite.

D'après l'inégalité de Hölder, (C) résulte de

$$(C') \qquad \int_1^\infty \sum_{-\infty}^{\infty} |p_n^k(u) u^k|\, du < \infty \qquad \text{pour un } k > 7.$$

Or

$$B(u) = \sum_{-\infty}^{\infty} |p_n^k(u)| = (2\pi)^{-3} \iiint \exp(iu(f(t-s) + f(s) - f(t-s') - f(s')))\, ds\, ds'\, dt,$$

si l'on pose

$$\left.\begin{matrix} X_k \\ Y_k \end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} k(t-s) + \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} ks - \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} k(t-s') - \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} ks',$$

la valeur moyenne de B (u) est

$$E(B(u)) = (2\pi)^{-3} \iiint \exp\left(-\frac{u^2}{2} \sum_0^\infty \rho_k^2 (X_k^2 + Y_k^2) \right) ds\, ds'\, dt$$

et comme

$$X_k^2 + Y_k^2 = 16 \sin^2 k \frac{s-s'}{2} \sin^2 k \frac{t-s-s'}{2},$$

on a

$$E(B(u)) = (2\pi)^{-2} \iint \exp\left(-8u^2 \sum_0^\infty \rho_k^2 \sin^2 \frac{kx}{2} \sin^2 \frac{ky}{2} \right) dx\, dy.$$

Montrons que, par un choix convenable des ρ_k, on a E (B (u)) = o $(u^{-\mu})$ avec $\mu > 8$, donc $\int_1^\infty E(B(u))\, u^k\, du < \infty$ pour un $k > 7$, on aura alors presque sûrement (C′) et (C).

Soit $\rho_k = 2^{-j\alpha}$ pour $k = 2^j$, et $\rho_k = 0$ sinon; soit F_j l'ensemble des points (x, y) satisfaisant $|\sin 2^{j-1} x| > \sqrt{2}/2$, $|\sin 2^{j-1} y| > \sqrt{2}/2$, $|x| \leqq \pi$, $|y| \leqq \pi$; et soit G_j la partie de F_j n'appartenant à aucun F_i pour $i < j$; on vérifie facilement (sur une figure) que la mesure de G_j est $(3/4)^j \pi^2$, donc

$$E(B(u)) < \text{Cte} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{3}{4}\right)^j \exp(-u^2 2^{-2j\alpha}).$$

Pour α positif assez petit, on a bien E (B (u)) = O $(|u|^{-\mu})$ avec $\mu < 8$, et notre proposition est établie.

Remarquons que, presque sûrement, les fonctions f considérées appartiennent à Lip α' pour $\alpha' < \alpha$ [2]. *On a donc mis en évidence des fonctions satisfaisant une condition de Lipschitz d'ordre positif, et qui ne satisfont pas la synthèse spectrale* [3].

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) P. Malliavin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1756 et 2155.

(2) Cela n'est pas difficile à démontrer, et constitue un cas très particulier de résultats : *Sur les propriétés locales des fonctions aléatoires*, à paraître dans *Studia Mathematica*.

(3) C'est là une sorte de réciproque au théorème de Beurling-Pollard (*Duke Math. J.*, 20, 1953, p. 499) selon lequel toutes les fonctions lipschitziennes d'ordre $\geqq 1/2$ satisfont la synthèse spectrale.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certains processus remarquables généralisant les processus de Poisson.* Note de M. **Norbert Roby**, présentée par M. Georges Darmois.

1. La théorie des processus de Poisson peut se faire uniquement à partir de la donnée de la « loi exponentielle » d'attente d'un top à partir du top précédent. On déduit de cette seule donnée les résultats suivants :

1° La loi de probabilité $\mathfrak{P}\{N(t, t') = n\}$ du nombre de tops dans l'intervalle $[t, t'[$ ne dépend que de $t' - t$.

2° La loi d'attente d'un top à partir d'un instant a quelconque ne dépend pas de a.

3° Cette loi d'attente est la même que la loi d'attente à partir d'un top.

Nous allons construire une catégorie de processus analogues possédant les propriétés 1° et 2°; la propriété 3° caractérisera parmi eux les processus de Poisson.

2. Soit X une v. a. (variable aléatoire) ≥ 0, non certainement nulle, μ la mesure de probabilité correspondante. Soit S_k la somme de k v. a. indépendantes distribuées comme X, F_k la fonction de répartition de S_k. Soit Y une v. a. ≥ 0, indépendante de tous les S_k, ν la mesure de probabilité associée à Y. On pose

$$\sigma_k = Y + S_{k-1} \qquad \text{pour} \quad k \geq 1;$$

Φ_k est la fonction de répartition de σ_k. On pose naturellement $F_0 = (1)$, fonction de Heaviside.

On étudie une distribution d'instants aléatoires $\tau_1, \ldots, \tau_k, \ldots$ appelés « tops », tels que : 1° $0 \leq \tau_k \leq \tau_{k+1}$; 2° l'intervalle de temps qui sépare τ_k de τ_{k+1} est une v. a. distribuée comme X; 3° l'intervalle de temps qui sépare l'instant initial 0 du premier top τ_1 est une v. a. distribuée comme Y. Alors τ_k s'identifie à σ_k. Pour $0 \leq t < t'$, on définit $N(t, t')$ comme étant le nombre de tops dans l'intervalle $[t, t'[$; on pose

$$N(0, t) = N(t), \qquad \mathcal{E}\{N(t)\} = E(t).$$

On pose

$$G(t) = \sum_{k=0}^{\infty} F_k(t)$$

et l'on montre que cette série converge uniformément sur tout intervalle borné. $G(t)$ vérifie l'équation de convolution de Volterra

$$G - G \star \mu = (1).$$

Il est immédiat que

$$\mathfrak{P}\{N(t) = k\} = \Phi_k(t) - \Phi_{k+1}(t).$$

On en déduit

$$E(t)=\sum_{k=1}^{\infty} k(\Phi_k(t)-\Phi_{k+1}(t))=\sum_{k=1}^{\infty}\Phi_k(t)=\sum_{k=1}^{\infty}(F_{k-1}\star\nu)(t)=(G\star\nu)(t).$$

D'où

$$\underline{E=G\star\nu.}$$

$G(t)$ s'interprète donc comme l'espérance mathématique du nombre de tops dans $[0, t]$ pour un processus qui débute par un top à l'instant o.

$E(t)$ vérifie l'équation de convolution de Volterra :

$$E-E\star\mu=\Phi_1.$$

On peut ensuite chercher la loi de probabilité

$$P_{k,k'}(t, t')=\mathfrak{P}\{N(t)=k,\ N(t')=k'\}$$

du couple $\{N(t), N(t')\}.(k\leqq k', t< t')$. $P_{k,k'}(t, t')$ est la différence mixte de

$$\theta_{k,k'}(t, t')=\mathfrak{P}\{N(t)\geqq k,\ N(t')\geqq k'\}=\mathfrak{P}\{\sigma_k< t,\ \sigma_{k'}< t'\}.$$

Le principe du calcul consiste à écrire

$$\mathfrak{P}\{\sigma_k< t,\ \sigma_{k'}< t'\}=\mathfrak{P}\{\sigma_k< t,\ \sigma_k+S_{k'-k}< t'\}$$

et à calculer cette quantité dans le plan des v. a. *indépendantes* σ_k et $S_{k'-k}$. Des résultats trouvés, pas très simples, on déduit alors la loi de probabilité de $N(t, t')$:

$$\mathfrak{P}\{N(t, t')=n\}=\sum_{k=0}^{\infty}P_{k,k+n}(t, t').$$

On trouve

$$\mathfrak{P}\{N(t, t')=n\}=\begin{cases}\displaystyle\int_0^{t'-t}(2F_n-F_{n+1}-F_{n-1})(y)\,d_yE(t'-y) & \text{si } n\geqq 1,\\ \displaystyle 1+\int_0^{t'-t}(1-F(y))\,d_yE(t'-y) & \text{si } n=0.\end{cases}$$

La loi de probabilité de la v. a. T_a d'attente d'un top à partir d'un instant $a\geqq 0$ s'en déduit

$$\mathfrak{P}\{T_a<\tau\}=\mathfrak{P}\{N(a, a+\tau)\geqq 1\}=1-\mathfrak{P}\{N(a, a+\tau)=0\},$$

d'où

$$\mathfrak{P}\{T_a<\tau\}=-\int_0^{\tau}(1-F(y))\,d_yE(\tau+a-y).$$

3. L'étude du comportement asymptotique quant $t\to+\infty$ donne les résultats suivants :

A. *Si* X *a une espérance mathématique finie*, $\mathcal{E}(X)=1/\lambda<\infty$. — On montre que, si $t\to+\infty$, $G(t)/t\to\lambda$, et l'on en déduit

$$\frac{E(t)}{t}\to\lambda.$$

Cela montre en un certain sens que le principe ergodique s'applique au calcul de $\mathcal{E}(X)$. On conçoit dans ces conditions, mais cela se justifie rigoureusement, que $dE(y)$ puisse se remplacer, si y est grand, par $\lambda\, dy$. On montre effectivement que, si $t \to +\infty$, quels que soient l et n fixés, on a

$$\lim_{t\to+\infty} \mathcal{P}\{N(t, t+l) = n\} = \lambda \int_0^l (F_{n+1} + F_{n-1} - 2F_n)(y)\, dy,$$

$$\lim_{n\to+\infty} \mathcal{P}\{T_n < \tau\} \qquad = \lambda \int_0^\tau (1 - F(y))\, dy,$$

l'opération « lim » devant être prise en moyenne temporelle. Ainsi, *le processus étudié tend en quelque sorte vers un processus limite quand* $t \to +\infty$. Il y a là un *phénomène ergodique*, puisque cette limite ne dépend pas de Y.

On obtient ce processus limite « à l'état pur » *en prenant pour loi* Y *d'attente initiale la loi d'attente limite précédente*, de densité $\lambda[1 - F(t)]$ (dont on vérifie que c'est bien une densité de probabilité).

Les formules précédentes deviennent alors

$$E(t) = \lambda t, \quad \text{comme dans un processus de Poisson.}$$

1° $\mathcal{P}\{N(t, t+l) = n\} = \lambda \int_0^l (F_{n+1} + F_{n-1} - 2F_n)(y)\, dy$, ce qui ne dépend pas de t.

2° $P\{T_n < \tau\} = \lambda \int_0^\tau (1 - F(y))\, dy$, donc T_n est distribué comme Y.

Ces propriétés 1° et 2° sont celles annoncées dans l'introduction. Les processus de Poisson s'obtiennent en exigeant que Y soit distribué comme X.

B. *Si* X *a une espérance mathématique infinie.* — Alors, on montre que $E(t)/t \to 0$; $\mathcal{P}\{N(t, t+l) = n\}$ tend vers zéro en moyenne temporelle, sauf pour $n = 0$ où la limite est 1 : cela traduit une *raréfaction des tops* au cours du temps. En particulier, sous la condition nécessaire et suffisante que $\int_0^t [1 - F(y)]\, dy \sim \operatorname{Log} t$, ou sous la condition suffisante $t(1 - F(t)) \to 1$ si $t \to +\infty$, on a $E(t) \sim t/\operatorname{Log} t$, ce qui montre que la distribution des nombres premiers, considérés comme des tops sur l'axe des nombres positifs, pourrait très bien être considérée comme une réalisation d'un processus de ce genre.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le calcul des pertes de charge à partir de la répartition de vitesse dans les canaux infiniment larges rectangulaires.* Note de M. **Chen Che-Pen**, transmise par M. Léopold Escande.

Si, depuis les expériences de Nikuradse et les travaux de von Karman, le problème de l'écoulement dans les conduits cylindriques peut être considéré comme résolu, il n'en est pas de même pour l'écoulement à surface libre. Pourtant, d'après nos mesures de répartition de vitesse récemment effectuées dans divers canaux, le mécanisme n'en diffère pas beaucoup.

1° Près de la paroi, l'écoulement, dans un cas comme dans l'autre, ne dépend que des conditions à la paroi. Le profil de vitesse $u(y)$ est défini par la force de frottement τ_0 ou par la vitesse de frottement $u_* = \sqrt{\tau_0/\rho}$,

$$\frac{u}{u_*} = g\left(\frac{yu_*}{\nu}\right).$$

Cette loi est universelle, et reste quantitativement la même d'après nos mesures.

2° Loin de la paroi, dans un cas comme dans l'autre, l'écoulement est indépendant des particularités à la paroi et de la répartition des forces de frottement, mais défini par la force de frottement totale (ou moyenne) dans la section. La viscosité du fluide n'intervient pas. (ν, viscosité cinématique du fluide.)

Seulement, pour un écoulement à surface libre, la loi est plus complexe en raison de sa nature et de sa forme

$$\frac{u - U_m}{u_*} = G\left(\frac{y}{D_H}, \frac{z}{D_H}, \lambda, \frac{\chi}{b}, \mathcal{F}\right),$$

y, z les coordonnées d'un point de la section où la vitesse est u, U_m la vitesse maximum, D_H le diamètre hydraulique (servant de longueur de référence), b la largeur à la surface, χ le périmètre mouillé, $\mathcal{F}\left(= u\sqrt{gh}\right)$ le nombre de Froude.

L'expression précédente se simplifie dans le cas d'un canal infiniment large rectangulaire, ce qui permet d'établir une formule de λ (coefficient de perte de charge) à partir de la répartition de vitesse.

1° Près de la paroi,

$$\frac{u}{u_*} = 5{,}65 \log_{10}\frac{yu_*}{\nu} + 4{,}85 \qquad \text{quand} \quad \frac{yu_*}{\nu} > 25. \tag{1}$$

2° Loin de la paroi,

$$\frac{u - U_m}{u_*} = G\left(\frac{y}{h}, \mathcal{F}\right).$$

Il existe cependant une zone commune où les deux lois sont toutes deux applicables.

Ainsi, pour $\lambda/h \leqq 0{,}1$, (2) s'écrit

$$\frac{u - U_m}{u_*} = 5{,}65 \log_{10}\frac{y}{h} + A(\mathcal{F}). \tag{3}$$

A est une fonction du nombre de Froude. De (1) et (3), on tire

$$\frac{U_m}{u_*}\, 5{,}65 \log_{10}\frac{hu_*}{\nu} + 4{,}85 - A.$$

La vitesse moyenne U est liée à U_m par la relation

$$\frac{U}{u_*} = \int_0^1 \frac{u}{u_*}\, d\left(\frac{y}{h}\right) = \frac{U_m}{u_*} + \int_0^1 G\left(\frac{y}{h}, \mathcal{F}\right) d\left(\frac{y}{h}\right) = \frac{U_m}{u_*} + B(\mathcal{F}),$$

ce qui donne

$$\frac{U}{u_*} = 5{,}65 \log_{10}\frac{hu_*}{\nu} + 4{,}85 - A + B.$$

Or

$$\tau_0 = c_f \rho \frac{U}{2} = \frac{\lambda}{4}\rho\frac{U}{2} \qquad \text{ou} \qquad u_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} = \sqrt{\frac{\lambda}{8}}\, U,$$

d'où finalement

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2 \log_{10}\mathcal{R}\sqrt{\lambda} + A_1(\mathcal{F}), \tag{4}$$

expression qu'on peut mettre sous une autre forme

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}\ \text{canaux}} - \frac{1}{\sqrt{\lambda'}\ \text{cond : circ.}} = A_2(\mathcal{F}). \tag{5}$$

Puisque, pour une conduite cylindrique de section circulaire,

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda'}} = 2\log_{10}\mathcal{R}\sqrt{\lambda'} - 0{,}8,$$

(4) devient alors

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{\sqrt{\lambda'}} = 2 \log_{10}\frac{\sqrt{\lambda}}{\sqrt{\lambda'}} + A_2(\mathcal{F}),$$

dans laquelle le premier terme du second membre est négligeable, λ et λ' étant peu différents.

D'après les résultats de nos essais, qui seront publiés *in extenso* prochainement, A_2 est simplement une fonction linéaire de $\mathcal{F}$ pour l'écoulement fluvial de grand nombre de Reynolds ($\mathcal{R} = D_H U/\nu$) dans un canal infiniment large rectangulaire, et il est toujours négatif ou nul. Voici son expression

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{\sqrt{\lambda'}} = 3{,}2\mathcal{F} - 2{,}92. \tag{5'}$$

Bien que les essais aient été effectués sur les canaux lisses, le résultat s'étend aux canaux rugueux.

HYDRAULIQUE. — *Méthode de calcul numérique de la variation de niveau consécutif au passage d'une intumescence.* Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Guyot**, MM. **Jean Nougaro** et **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Exposé d'une méthode de calcul numérique de la surélévation ou de l'abaissement du plan d'eau consécutif au passage d'une intumescence. Cette méthode est la transposition numérique d'une méthode graphique proposée par l'un d'entre nous (1).

Principe de la méthode. — Soit un canal de longueur L divisé en r_0 tronçons dont les extrémités sont désignées par A_0, A_1, ..., A_K, ..., A_{r_0}. A_0 représentant toujours la section amont (*fig.* 1). A chaque section est affecté un point figuratif $A_{K,t}$; K représentant la position géométrique de la section dans le canal et t désignant le temps compté en intervalles unité.

L'intervalle unité est l'intervalle fictif habituellement utilisé dans la méthode de Bergeron et dans ses applications.

Le fonctionnement en ce point $A_{K,t}$ est caractérisé par le tirant d'eau $H_{K,t}$ et le débit local instantané $Q_{K,t}$.

Soit $(A_{K,t})$ l'image dans le plan HQ du point $A_{K,t}$. D'après la méthode des observateurs de Bergeron, nous pouvons déterminer les conditions de fonctionnement en $A_{K,t}$ à partir des conditions de fonctionnement aux points voisins au temps immédiatement inférieur.

Nous pouvons traduire symboliquement cette définition

$$(A_{K-1,t-1}) + (A_{K+1,t-1}) \rightarrow (A_{K,t}).$$

Le calcul numérique opéré à la machine électromagnétique I. B. M., du Centre de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse, sera la traduction arithmétique de cette relation.

Processus de calcul. — La relation symbolique se traduit par la même loi analytique quelle que soit le type de manœuvre provoquant l'intumescence. Cette remarque montre tout l'intérêt de la méthode, par le gain de temps très appréciable qu'elle introduit vis-à-vis des procédés classiques.

Comme dans les études faites précédemment, nous avons considéré quatre types de manœuvres produisant :

— soit des ondes positives d'amont ou d'aval;

— soit des ondes négatives d'amont ou d'aval.

La définition du point $A_{K,t}$ est, dans le cas le plus général (*fig.* 2) donnée par le système d'équations

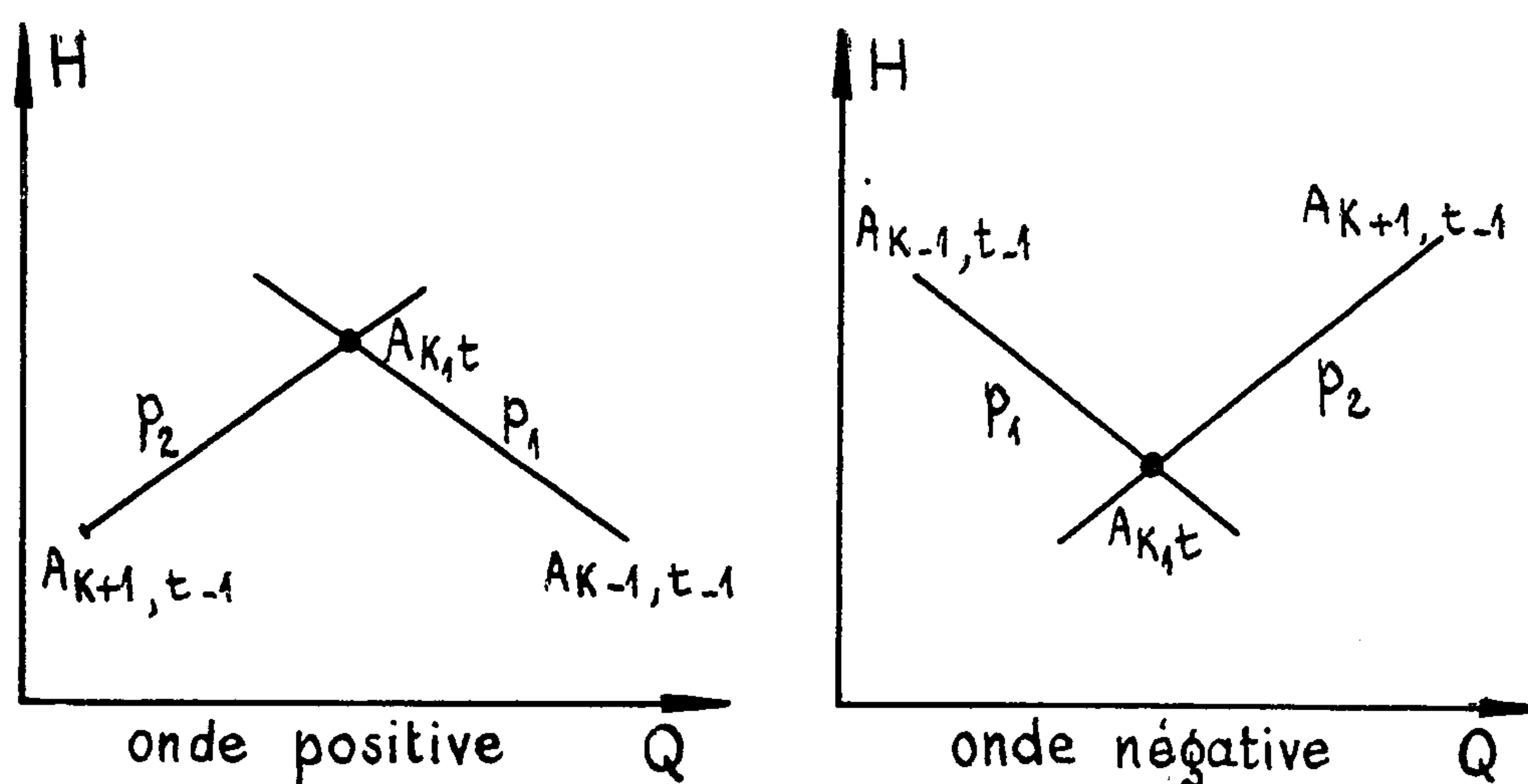
$$H_{A_{K,t}} - H_{A_{K-1,t-1}} = -p_1(Q_{A_{K,t}} - Q_{A_{K-1,t-1}}),$$
$$H_{A_{K,t}} - H_{A_{K+1,t-1}} = \quad p_2(Q_{A_{K,t}} - Q_{A_{K+1,t-1}}),$$

p_1 correspondant à une onde qui suit le courant;
p_2 correspondant à une onde qui remonte le courant.

Les valeurs des pentes des caractéristiques ont été déterminées par l'un d'entre nous [1].



- fig 1 -



- fig 2 -

Au point H, Q nous avons

$$p_1 = \frac{1}{L}\frac{1}{a-W}, \qquad p_2 = \frac{1}{L}\frac{1}{a+W}.$$

La résolution du problème déterminé peut donc être basée de cette manière sur la transposition de la construction graphique utilisant des caractéristiques rectilignes. La précision est, en effet, suffisante lorsque les valeurs $Q_{A_{K-1}}$ et $Q_{A_{K+1}}$ sont assez rapprochées.

Au contraire, si ces valeurs sont différentes, on peut utiliser un cheminement graphique analogue au procédé des caractéristiques courbes. Nous ne rappellerons pas ici cette méthode, mais nous indiquerons simplement

que ces caractéristiques sont définies en chaque point par la pente de la tangente p_1 ou p_2.

Pour tenir compte des conditions aux limites, il suffit pour calculer les points $A_{0,t}$ et $A_{r_0,t}$ d'adjoindre aux équations la relation traduisant la condition à la frontière (loi de fermeture ou d'ouverture de vanne, déversoir, etc.).

Dans une prochaine Publication, nous indiquerons les modifications nécessaires à l'introduction de la perte de charge, de la pente du fond du canal. Nous comparerons également des résultats d'expériences et de calcul correspondant à des cas déterminés.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *Méthode graphique pour le calcul de la propagation des intumescences dans les canaux découverts* (*Compte rendu de la* 6e *Assemblée générale de l'A. I. R. H.*, 4, Communication D 5, La Haye, 1955).

ASTRONOMIE GALACTIQUE. — *Comportement de l'hydrogène interstellaire ionisé dans la Galaxie.* Note (*) de M. **Georges Courtès**, présentée par M. André Danjon.

Les régions d'hydrogène ionisé récemment étudiées (6) se localisent près des bras spiraux et permettent dans certains cas de mieux définir la position des étoiles excitatrices par rapport à ces bras spiraux.

Le mouvement du milieu interstellaire a pu être étudié par la mesure des vitesses radiales des raies d'absorption interstellaires et de la raie

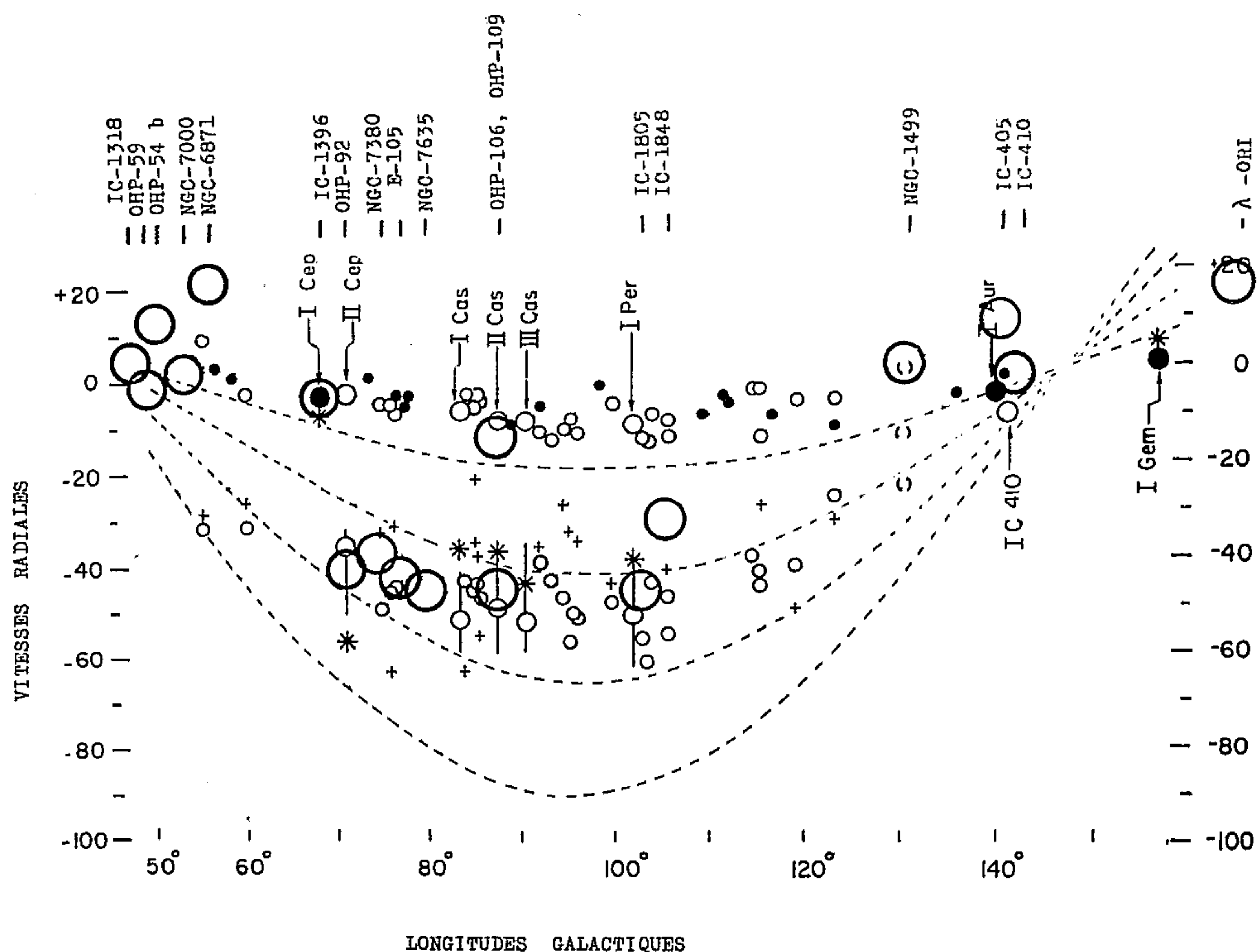


Fig. 1. — Comparaison des vitesses radiales des régions H II (cercles de grand diamètre) avec celles des raies d'absorption interstellaire du travail de G. Münch (1) auquel ce graphique est emprunté. Les points représentent les étoiles du bras spiral d'Orion, les cercles celles du bras spiral de Persée. Les cercles plus grands représentent les associations O. Les vitesses radiales des étoiles lointaines sont indiquées par le signe +, celles des associations par le signe *. Les pointillés correspondent à 1, 2, 3 et 4 kpc.

hertzienne de 21 cm (1), (2). Dans le premier cas, on obtient des informations sur le milieu interstellaire compris entre les étoiles observées et le Soleil, dans le second cas on obtient des renseignements sur l'hydrogène non excité (région H I).

Les vitesses radiales des régions H II n'avaient pas encore été mesurées par suite de difficultés spectrographiques qui ont été discutées précédemment (3), (4). La méthode interférentielle a pu résoudre ces difficultés

et donner une détermination précise de ces vitesses ([5]), ([6]). L'intérêt particulier des vitesses radiales des nuages d'hydrogène en émission tient au fait que ces nuages sont situés dans le voisinage des étoiles qui les excitent. La détermination de la distance du nuage par la vitesse radiale,

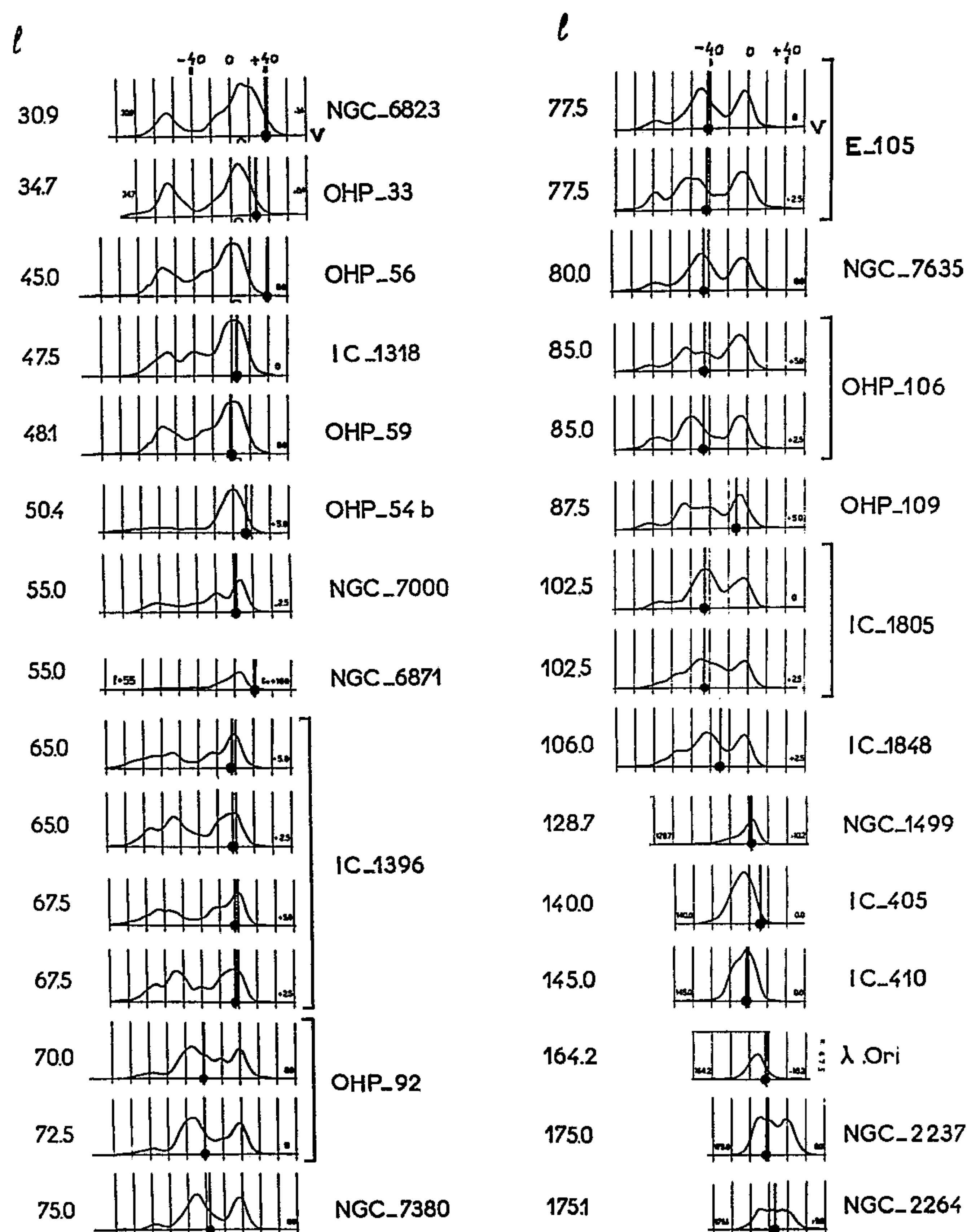


Fig. 2. — Comparaison des vitesses radiales des régions H II (trait vertical pointé) avec celles de la radiation hertzienne de 21 cm du travail de C. A. Muller, G. Westerhout ([7]) auquel ce graphique est emprunté.

interprétée comme rotation différentielle de la Galaxie, permet en principe de préciser la distance des étoiles excitatrices ([12]).

Dans le cas où il y a accord entre les vitesses radiales de la région H II, des raies d'absorption interstellaires et de la radiation de 21 cm, on peut raisonnablement penser que la région H II fait partie du bras spiral considéré, dont la continuité sur de grandes longueurs ne fait plus de doute depuis les résultats de Münch, de Muller et de Westerhout. Les figures 1 et 2

montrent que cet accord est en général réalisé. L'étoile excitatrice se trouve alors localisée par rapport au bras spiral, et l'évaluation, encore bien incertaine, de sa distance, peut être améliorée. Par exemple, la région H II, OHP 92-E 91 ([7]), ([8]), liée à l'étoile HD 211 853 se trouve dans le bras spiral de Persée ($r = 2{,}5$ kpc) et non dans l'association *Céphée* II ($r = 3{,}6$ kpc) ([2]). Il est donc important de rechercher et de mesurer les régions H II lointaines avec les méthodes très sensibles de détection décrites ailleurs ([3]), ([4]).

La figure 2 montre que dans la Galaxie, contrairement à ce qui a lieu dans la nébuleuse d'Andromède où les différences atteignent 100 km/s ([10]), les régions H I et H II ont en général le même comportement. L'amélioration de la précision des mesures optiques par la méthode interférentielle ([11]) permettra peut-être de savoir si le désaccord concernant la nébuleuse d'Andromède n'est pas dû à de grandes différences de précision et de définition entre les mesures radio et les mesures optiques.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) G. Münch, *Publ. A. S. P.*, 65, 1957, p. 179 et *Ap. J.*, 125, 1957, p. 42.

(2) C. A. Muller et G. Westerhout, *B. A. N.*, 13, n° 475, 1956.

(3) Z. Kopal, *Astronomical Optics*, 1955, p. 195.

(4) G. Courtès, *Ann. Astroph.* (sous presse).

(5) G. Courtès, *Colloque de Liège*, 1954, p. 453.

(6) G. Courtès, *Comptes rendus*, 238, 1953, p. 1971.

(7) G. Courtès, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 795 et 1283. (Les régions notées OHP correspondent à cette publication.)

(8) S. Sharpless, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 362.

(9) W. W. Morgan, A. E. Whitford et A. D. Code, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 318.

(10) *Symposium* n° 7 *de l'Union Internationale Astronomique*, 1959, p. 21.

(11) G. Courtès, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 342.

(12) La vitesse radiale des régions H II paraît avoir un caractère moins individuel que celle des étoiles. Par exemple IC 410, dont la distance est $r = 3{,}6$ kpc, a une vitesse faible, conformément à sa position dans la direction de l'anticentre. D'autre part, les nébuleuses IC 405 et NGC 1499 ont des vitesses radiales à peu près conformes à la rotation différentielle alors que leurs étoiles excitatrices *AE Aurigæ* et ξ *Persée* ont des vitesses radiales très différentes ([1]).

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la mesure photoélectrique de l'absorption interstellaire.* Note (*) de M. **Roger Bouigue**, présentée par M. André Danjon.

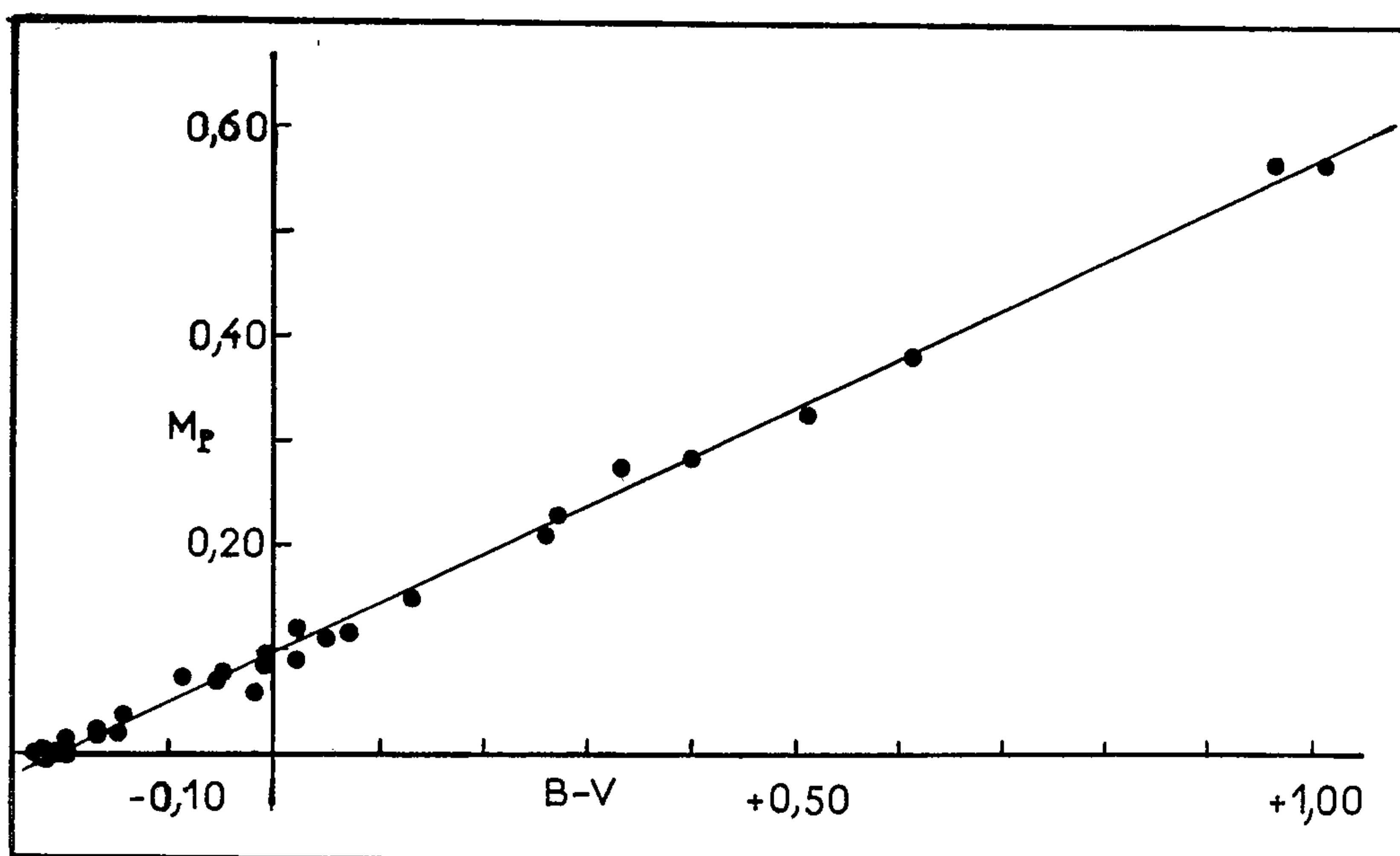
La détermination correcte des indices de couleur photoélectriques dans le système B, V de Johnson et Morgan, doit permettre de mesurer l'absorption interstellaire avec une précision comparable à celle qu'on peut attendre de la spectrophotométrie. Les résultats obtenus dans la nébuleuse d'Orion confirment les conclusions de Mlle Divan.

1. J'ai mesuré, à l'Observatoire de Toulouse, avec une cellule de A. Lallemand associée au télescope de 80 cm, trente étoiles de types spectraux compris entre O 6 et B 3, étudiées spectrophotométriquement par Mlle Divan (1) en vue d'une détermination des masses relatives de matière absorbante. Ces mesures ont été faites dans le système B, V de H. L. Johnson et W. W. Morgan (2), (3).

Étoile.	Sp.		B-V.	M_p.
γ *Peg*	B 2	IV	−0,22	0,004
HD 11241	B 2	V	−0,17	0,023
HD 14134	B 3	I*a*	0,51	0,324
40 *Per*	B 0,5	V	0,02	0,091
o Per	B 1	III	0,07	0,116
ζ *Per*	B 1	I*b*	0,13	0,150
ε *Per*	B 0,5	V	−0,17	0,018
ξ *Per*	O 7		0,02	0,120
η *Aur*	B 3	V	−0,17	0,022
γ *Ori*	B 2	III	−0,23	0,000
χ *Aur*	B 3	I*a*	0,33	0,273
HD 36960	B 0	V	−0,22	−0,006
42 *Ori*	B 0		−0,15	0,020
θ_1 *Ori.C*	O 6		0,05	0,110
θ_2 *Ori*	O 9	V	−0,09	0,078
i Ori	B 0	V	−0,02	0,060
χ^2 *Ori*	B 2	I*a*	0,27	0,228
S *Mon*	O 7	III	−0,21	0,000
ρ *Leo*	B 1	I*b*	−0,14	0,040
η *UMa*	B 3	V	−0,20	0,000
HD 188209	O 9,5	I*a*	−0,05	0,081
HD 194279	B 1,5	I*a*	1,01	0,565
HD 194839	B 0,5	I*a*	0,96	0,564
55 *Cyg*	B 3	I*a*	0,40	0,286
68 *Cyg*	O 7	V	−0,01	0,097
69 *Cyg*	B 0	I*b*	−0,06	0,070
λ *Cep*	O 6		0,26	0,210
10 *Lac*	O 9	V	−0,20	0,013
HD 216411	B 1	I*a*	0,61	0,382
1 *Cas*	B 1	III	−0,01	0,084

2. Les résultats obtenus pour les indices de couleur B-V sont consignés dans le tableau suivant où les quantités de matière interstellaire M_p déterminées par Mlle Divan sont rappelées.

3. La figure 1 montre la relation qui existe entre les quantités M_p et B-V. Le fait de prendre les indices de couleur à la place des excès de couleur revient à admettre que les étoiles de types O 6 à B 3 ont la même couleur intrinsèque : c'est l'hypothèse faite par Mlle Divan dans son travail spectrophotométrique.



La relation est nette et peut se représenter par l'équation

$$B - V = 2,125 M_p - 0,207,$$

où $(B - V)_0 = -0,207$ serait la couleur, dans le système B, V, d'une étoile non rougie de type spectral compris entre O 6 et B 3.

4. Ces résultats, dont la précision est due à la stabilité et à la fidélité des cellules de A. Lallemand, montrent la possibilité de prolonger les mesures spectrophotométriques au-delà des limites permises par le spectrographe.

5. Si l'on tient compte des variations de la couleur intrinsèque des étoiles entre O 6 et B 3, les quantités relatives M_R de matière interstellaire peuvent être calculées, à partir de l'excès de couleur E, par la relation

$$2,125 M_R = E,$$

chaque fois que l'observation est faite avec des étoiles chaudes et pour des excès de couleur ne dépassant pas 1,2 : la linéarité de la loi de correspondance prouve, en effet, que la longueur d'onde effective des filtres

utilisés, ne varie pas dans ces conditions d'observation. Cela correspond, dans le plan galactique, à une distance d'environ 2 000 parsecs. Pour des absorptions plus importantes, le coefficient de la formule ci-dessus devrait être précisé.

6. Dans la nébuleuse d'Orion, les mesures ont été faites avec le plus grand soin et les valeurs que nous avons obtenues pour θ^1 *Ori. C*, θ^2 *Ori.*, HD 37 018 et HD 37 042 ne s'écartent pas de la relation générale, contrairement à ce qui avait été précédemment trouvé (4) : ce résultat confirme donc les conclusions de Mlle Divan (1).

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) L. Divan, *Ann. Astroph.*, 17, 1954, p. 456.
(2) H. L. Johnson et W. W. Morgan, *Astroph. J.*, 117, 1953, p. 313.
(3) R. Bouigue et J.-L. Chapuis, *Ann. Observ. Toulouse*, 24, 1956, p. 55.
(4) Stebbins et Whitford, *Astroph. J.*, 102, 1945, p. 318.

(*Observatoire de Toulouse.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Interactions entre matière et rayonnement en théorie fonctionnelle.* Note de MM. **Jean-Louis Destouches** et **Pham Xuân Yêm**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons d'étudier, en théorie fonctionnelle, le mouvement d'un électron dans un champ électromagnétique à un grand nombre de photons.

Écrivons, d'une part, les équations d'un système de plusieurs photons, d'autre part, les équations de l'électron. Entre les équations de ces deux espèces de corpuscules, il y a des termes de couplage qui traduisent, en un certain sens, leurs influences mutuelles.

Équations des photons. — Considérons un système S formé par un électron et un grand nombre N de photons dont l'onde moyenne est [1] $u_M = (1/N)\sum_i u_i$.

Chaque photon C_j du système S est représenté par une fonction u_j qui obéit à une équation non linéaire $\mathfrak{L}_{(p)j} u_j = Q_j(u_j, \nabla)$ où $\mathfrak{L}_{(p)j}$ est un opérateur linéaire, $Q_j(u_j, \nabla)$ est un terme non linéaire, tous deux dépendent des autres fonctions u_k du système. Supposons que les photons sont indépendants les uns des autres mais dépendent de l'électron du système tous de la même façon. C'est-à-dire $\mathfrak{L}_{(p)j} = \mathfrak{L}_{(p)}$ (les $\mathfrak{L}_{(p)j}$ sont indépendants de l'indice j). Ceci posé, sous les cinq conditions indiquées par l'un de nous [2], l'onde moyenne u_M des N photons obéit à une équation linéaire $\mathfrak{L}_{(p)} u_M = 0$. Comme $\mathfrak{L}_{(p)}$ dépend de l'électron, nous posons $\mathfrak{L}_{(p)} u_M = \mathfrak{L}_{(p)0} u_M + \mathfrak{R}(u_e, u_M)$ où $\mathfrak{L}_{(p)0} u_j = Q_j$ est l'équation du photon d'un système S_j formé par un unique photon tandis que $\mathfrak{L}_{(p)} u_j = Q_{jS}$ est l'équation d'un photon C_j du système S. Le terme $\mathfrak{R}(u_e, u_M)$ représente l'interaction de l'électron sur u_M. L'équation $\mathfrak{L}_{(p)} u_M = 0$ s'explicite en deux groupes, chaque groupe comprend 16 équations :

$$\mathfrak{L}_{(p)A} u_M = \mathfrak{L}_{(p)0A} u_M + \mathfrak{R}_A(u_e, u_M) = 0; \qquad \mathfrak{L}_{(p)B} u_M = \mathfrak{L}_{(p)0B} u_M + \mathfrak{R}_B(u_e, u_M) = 0;$$

où $\mathfrak{L}_{(p)0A} \psi_{ij} = 0$; $\mathfrak{L}_{(p)0B} \psi_{ij} = 0$ sont les équations du photon de M. Louis de Broglie [3]. Au lieu d'écrire les équations d'ondes précédentes, nous allons utiliser les équations électromagnétiques liées à u_M obtenues par certaines combinaisons linéaires de ces équations. Définissons les opérateurs de potentiel $\vec{\mathfrak{A}} = -K\left[\left(\vec{\mathfrak{a}} + \vec{\mathfrak{b}}\right)/2\right]$; $\mathfrak{V} = K\mathbf{1}$ et les opérateurs de champ $\vec{\mathfrak{B}}$ et $\vec{\mathfrak{E}}$ par $\vec{\mathfrak{E}} = -(1/c)\left(\partial\vec{\mathfrak{A}}/\partial t\right) - \operatorname{grad}\mathfrak{V}$ et $\vec{\mathfrak{B}} = \overrightarrow{\operatorname{rot}\mathfrak{A}}$. De ces opérateurs, on définit les grandeurs électromagnétiques correspondantes par

$$\vec{\mathcal{A}} = \mathbf{\Omega}\vec{\mathfrak{A}} u_p, \qquad \mathcal{V} = \mathbf{\Omega}\mathfrak{V} u_p, \qquad \vec{\mathcal{B}} = \mathbf{\Omega}\vec{\mathfrak{B}} u_p, \qquad \vec{\mathcal{E}} = \mathbf{\Omega}\vec{\mathfrak{E}} u_p$$

où

$$\mathbf{\Omega}\mathfrak{L}u_p = \sum \mathrm{K}\,\delta_{ik}\mathfrak{L}u_{ik}.$$

Appelons $\vec{\mathfrak{A}}_j$ et $\mathfrak{V}_j$ les potentiels produits par le photon C_j du système S, $\vec{\mathfrak{A}}_{\mathrm{M}}$ et $\mathfrak{V}_{\mathrm{M}}$ les potentiels dus à l'onde moyenne u_{M}. Comme les opérateurs $\vec{\mathfrak{A}}$ et $\mathfrak{V}$ sont linéaires, nous pouvons écrire

$$\vec{\mathfrak{A}}_{\mathrm{M}} = \mathbf{\Omega}\vec{\mathfrak{A}}u_{\mathrm{M}} = \mathbf{\Omega}\vec{\mathfrak{A}}\frac{1}{\mathrm{N}}\sum_j u_j = \frac{1}{\mathrm{N}}\sum_j \mathbf{\Omega}\vec{\mathfrak{A}}u_j = \frac{1}{\mathrm{N}}\sum_j \vec{\mathfrak{A}}_j.$$

De même

$$\mathfrak{V}_{\mathrm{M}} = \frac{1}{\mathrm{N}}\sum_j \mathfrak{V}_j.$$

Pour le champ et l'induction électrique posons (1)

$$\vec{\mathcal{D}}_{\mathrm{M}} = \frac{1}{2}k\mu_0 c\,\mathbf{\Omega}\left(\vec{\mathfrak{a}}\alpha_4 + \vec{\mathfrak{b}}\mathfrak{b}_4\right)u_{\mathrm{M}},$$

nous avons l'équation

$$\vec{\mathcal{D}}_{\mathrm{M}} = \vec{\mathcal{E}}_{\mathrm{M}} - \frac{1}{2}\mathbf{\Omega}\left(\vec{\mathfrak{a}}\mathfrak{N}_{\mathrm{A}} + \vec{\mathfrak{b}}\mathfrak{N}_{\mathrm{B}}\right).$$

Le terme $-(1/2)\mathbf{\Omega}\left(\vec{\mathfrak{a}}\mathfrak{N}_{\mathrm{A}} + \vec{\mathfrak{b}}\mathfrak{N}_{\mathrm{B}}\right)$ qui traduit l'influence de l'électron sur les photons est la densité du moment électrique propre de l'électron. Nous avons

$$\vec{\mathcal{D}}_{\mathrm{M}} = \vec{\mathcal{E}}_{\mathrm{M}} + \vec{\mathfrak{P}}_e$$

$\vec{\mathfrak{P}}_e$ se calcule en fonction des quatre composantes de la fonction d'ondes u_e (3)

$$\vec{\mathfrak{P}}_e = \frac{e\hbar}{2m_0 c}u_e^* i\vec{\alpha}\alpha_4 u_e.$$

On aura des équations semblables pour le champ et l'induction magnétique (4); le terme traduisant l'influence de l'électron sur les photons n'est autre que la densité du moment magnétique propre de l'électron. On a de même une équation d'évolution de l'induction électrique (4) où $\vec{i}_e = -(1/2)k\mu_0 c\,\mathbf{\Omega}\left(\vec{\mathfrak{a}}\alpha_4\mathfrak{N}_{\mathrm{A}} + \vec{\mathfrak{b}}\mathfrak{b}_4\mathfrak{N}_{\mathrm{B}}\right)$ apparaît comme le courant produit par l'électron et une équation en divergence de l'induction électrique (4)

$$\mathrm{div}\,\mathcal{D}_{\mathrm{M}} = k^2\mu_0^2 c^2\mathfrak{V}_{\mathrm{M}} + \rho_e,$$

où ρ_e est la densité de charge de l'électron (3) : $\rho_e = -eu_e^* u_e$.

En définitive, *sous les cinq conditions indiquées par l'un de nous* (2), *les équations de l'électromagnétisme associées à un grand nombre de photons sont, avec la probabilité* 1, *les équations linéaires maxwelliennes de M. Louis de Broglie.*

Équation de l'électron. — En théorie fonctionnelle, l'équation d'ondes de l'électron s'écrit $\mathfrak{L}_{(e)} u_1 = Q_e(u_e, u_1, u_2, \ldots, u_N, \nabla)$ où $\mathfrak{L}_{(e)}$ est un opérateur linéaire dépendant de tous les N photons du système S. Posons

$$\mathfrak{L}_{(e)}(u_1, u_2, \ldots, u_N)\, u_e = \mathfrak{L}_{(e)0}\, u_e + \mathfrak{R}, \qquad \text{où} \quad \mathfrak{L}_{(e)0}\, \psi = 0$$

est l'équation de l'électron libre de Dirac et $\mathfrak{R}$ est le terme désignant l'interaction des photons sur l'électron. L'interaction $\mathfrak{R}$ se manifeste par l'expression $(e/c).(\mathcal{V} + \vec{\alpha}.\vec{\mathcal{A}})u_e$ où $\mathcal{V}$ et $\vec{\mathcal{A}}$ sont les potentiels dus aux N photons.

Comme tous les photons sont susceptibles de contribuer à former les potentiels $\mathcal{V}$ et $\vec{\mathcal{A}}$, il est naturel de poser, en vertu du principe de superposition des interactions $\mathcal{V} = \sum_i \mathcal{V}_i$; $\vec{\mathcal{A}} = \sum_i \vec{\mathcal{A}}_i$.

Mais $\sum_i \mathcal{V}_i = N\mathcal{V}_M$ donc $\mathcal{V} = N\mathcal{V}_M$, de même $\sum_i \vec{\mathcal{A}}_i = N\vec{\mathcal{A}}_M$ d'où $\vec{\mathcal{A}} = N\vec{\mathcal{A}}_M$.

Finalement, l'équation d'ondes de l'électron devient

$$\mathfrak{L}_{(e)0}\, u_e + \frac{e}{c} N \left(\vec{\mathcal{V}}_M + \vec{\alpha}.\vec{\mathcal{A}}_M\right) u_e = Q_e.$$

Il en résulte que *les potentiels électromagnétiques créés par un grand nombre de photons sont égaux, avec la probabilité* 1, *aux potentiels associés à l'onde moyenne des photons et ces derniers agissent sur l'électron.*

(1) F. Aeschlimann, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 604.

(2) J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2722.

(3) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et Théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 29.

(4) J.-L. Destouches, *Corpuscules et champs en théorie fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris, 1958, p. 78-90.

(5) L. de Broglie, *L'électron magnétique*, Hermann, Paris, 1934.

RELATIVITÉ. — *Modèles et mouvements de particules chargées en Relativité générale.* Note de M. **Jean Hély**, présentée par M. Georges Darmois.

On énonce deux lemmes fondamentaux, tendant à l'introduction de particules chargées de structure définie dans la dynamique de la Relativité générale.

1. Lemme I. — *Si* E *est une fonction de r et si*

$$\frac{3}{4}(\gamma - 1) = r^2 \int \frac{E^2\, dr}{r} - \frac{1}{r}\int E^2 r^2\, dr,$$

la métrique

$$ds^2 = \gamma\, dt^2 - \frac{dr^2}{\gamma} - r^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2)$$

décrit un modèle d'univers comportant un champ électrique radial E *et une pression* P *(définie par* $8\pi P - E^2 = 4\int (E^2/r)\, dr$*), qui équilibre les forces résultant de ce champ, dans toute région où sa divergence* $d(r^2 E)/r^2\, dr$ *n'est pas nulle* (1).

Lemme II. — *Si* E *est une fonction de r, e une constante et si*

$$\frac{3}{4}\,\frac{\gamma - 1}{e} = r^2 \int \frac{E\, dr}{r^3} - \frac{1}{r}\int E\, dr,$$

la métrique

$$ds^2 = \gamma\, dt^2 - \frac{dr^2}{\gamma} - r^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2)$$

décrit un modèle d'univers, comportant un champ électrique radial E *et une induction électrique radiale* D, *définie par* $D = e/r^2$, *dont la divergence* $d(r^2 D)/r^2\, dr$ *est nulle.*

L'expression des tenseurs de Ricci et Einstein des ds^2 du type considéré étant bien connue, la démonstration de ces deux lemmes est laissée au lecteur.

2. Un cas intéressant est celui où, appliquant soit le lemme I, soit le lemme II, on pose $E = 0$ pour $r < r_0$ et $E = e/r^2$ pour $r > r_0$. On trouve alors (les intégrales $\int (E^2/r)\, dr$ ou $\int (eE/r^3)\, dr$ étant choisies nulles à l'infini, donc égales à $-e^2/4r^4$ pour $r \geqq r_0$, à $-e^2/4r_0^4$ pour $r \leqq r_0$, et les intégrales $\int E^2 r^2\, dr$ ou $\int eE\, dr$ étant choisies nulles pour $r = 0$, donc égales à $(e^2/r_0) - (e^2/r)$ pour $r \geqq r_0$, à 0 pour $r \leqq r_0$):

$$\text{pour } r \leqq r_0 : \quad \gamma = 1 - \frac{\lambda r^2}{3} \qquad \left(\text{avec } \lambda = \frac{e^2}{r_0^4}\right);$$

$$\text{pour } r \geqq r_0 : \quad \gamma = 1 - \frac{2m}{r} + \frac{e^2}{r^2} \qquad \left(\text{avec } m = \frac{2}{3}\,\frac{e^2}{r_0}\right).$$

Les fonctions γ et $d\gamma/dr$ sont continues pour $r = r_0$, et le champ obtenu est celui d'une particule immobile d'inertie m (électromagnétique pour les 3/4 si l'on adopte l'interprétation du lemme I) et de charge e (2).

Un autre cas intéressant est celui où, appliquant le lemme II, on pose avec Born :

$$E = \frac{e}{\sqrt{r^4 + r_0^4}}.$$

On trouve

$$\gamma = 1 - \frac{e^2}{r}\int \frac{2\,dr}{r^2 + \sqrt{r^4 + r_0^4}} + \frac{\Lambda r^2}{3}, \qquad \text{avec} \quad \Lambda = \text{Cte},$$

et il convient de choisir l'intégrale nulle pour $r = 0$ [la masse inerte

$$\int_0^\infty \frac{e^2\,dr}{r^2 + \sqrt{r^4 + r_0^4}} = \int_0^\infty d\left[\frac{r(1-\gamma)}{2} + \frac{\Lambda r^3}{6}\right]$$

devenant ainsi égale, pour $\Lambda = 0$ et $r \gg r_0$, à la masse « courbante » $r(1-\gamma)/2$ de la particule obtenue].

3. Le lemme II incite à fonder la dynamique des particules chargées sur le champ asymétrique à connexion riemannienne défini par nous antérieurement, tandis que le lemme I conduit à l'édifier en posant, dans un espace-temps riemannien meublé de charges électriques :

(1) $$R^\alpha_\beta - \frac{R}{2}\delta^\alpha_\beta = 8\pi(\tau^\alpha_\beta - P\,\delta^\alpha_\beta) \qquad (\tau^\alpha_\beta,\ \text{tenseur de Maxwell}).$$

La trace du tenseur de Maxwell étant nulle, on a par contraction : $R - (4R/2) = -8\pi \times 4P$, ou $R = 32\pi P$; (1) est équivalent à

(2) $$R^\alpha_\beta - \frac{R}{4}\delta^\alpha_\beta = 8\pi\tau^\alpha_\beta.$$

Les traces des tenseurs figurant aux deux membres de (2) étant nulles, nous imposons ainsi neuf conditions indépendantes à l'ensemble de l'espace-temps et de son contenu électrique. Six de ces conditions déterminent la métrique en fonction de la densité de courant j^α telle que $j^\alpha_{;\alpha} = 0$, tandis que les trois autres définissent le mouvement des charges.

4. Les divergences des deux tenseurs précités étant, en outre, respectivement égales à $\partial R/4\,\partial x^\beta$ (en raison des identités de Bianchi) et $8\pi f_\beta$ (f_β désignant la densité de la force de Lorentz), on a, *le long de la ligne d'Univers d'un élément de charge électrique :*

$$dR \equiv \frac{\partial R}{\partial x^\beta}\,dx^\beta = 32\pi f_\beta\,dx^\beta = 0.$$

Or, ces charges se trouvent localisées dans des régions de l'Univers où R n'est pas constant, f_β et par conséquent $\partial R/\partial x^\beta$ se trouvant nulles dans toute région où la densité de charge est nulle. Étant donné une région où R n'est pas constant et qui peut être comprise entre deux régions, l'une

intérieure, l'autre extérieure, où R est constant, un élément de charge contenu dans ladite région évolue sur une hypersurface d'équation $R = \text{Cte}$, appartenant à cette même région. Cette hypersurface représente le tube d'Univers engendré au cours du temps par les éléments de charge qui, à un instant t_0, se trouvent sur une certaine surface. Elle fournit ainsi une image du mouvement de la particule chargée à laquelle appartiennent les éléments de charge considérés.

Dans le cas où la particule envisagée, supposée sans moment magnétique, peut être décrite par un ds^2 du type de Schwarzschild, le tenseur $R^\alpha_\beta - (R/4)\,\delta^\alpha_\beta$ peut être interprété comme le tenseur de Maxwell d'un champ électrostatique radial E tel que

$$E^2 = \frac{1}{4}\frac{d^2\gamma_1}{dr^2} + \frac{1-\gamma_1}{2r^2}.$$

La quantité $R/32\pi$ joue le rôle d'une pression de Poincaré.

(1) Ce lemme répond en particulier à une question posée par J. Haag, *Mém. Sc. Math.*, 46, 1931, § 37.

(2) Une telle particule a été décrite par J. Haag sous le nom d'électron de Poincaré, *loc. cit.*, § 39.

RELATIVITÉ. — *Sur la propagation des discontinuités du tenseur de courbure en théorie unitaire du champ d'Einstein.* Note de M. **Saiyid Izhar Husain**, présentée par M. Georges Darmois.

Étude de la propagation des discontinuités du tenseur de courbure en théorie unitaire d'Einstein. Rapport avec le cas intérieur de la Relativité générale étudié par Lichnerowicz (1).

1. Soit V_4 la variété espace-temps de la théorie unitaire d'Einstein (2), et soit $f(x) = o$ l'équation locale d'une hypersurface Σ à la traversée de laquelle apparaissent les discontinuités $[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}]$ du tenseur de courbure. Il a été montré, dans une Note antérieure (3),

$$\text{(I)} \qquad l_\nu[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu[P^{\alpha}_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda[P^{\alpha}_{\beta,\mu\nu}] = o \qquad (l_\nu \equiv \partial_\nu f).$$

Selon Lichnerowicz (2), supposons que l'hypersurface Σ soit tangente au cône caractéristique

$$\text{(C}_x\text{)} \qquad l_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = o \qquad (l^{\alpha\beta} = g^{\underline{\alpha\beta}}),$$

c'est-à-dire l_α satisfait à l'équation

$$\text{(1.1)} \qquad l^{\alpha\beta}\, l_\alpha l_\beta = o \qquad \text{ou} \qquad l^\alpha l_\alpha = o,$$

où l'on a défini (3)

$$\text{(1.2)} \qquad l^\alpha = l^{\alpha\beta}\, l_\beta \qquad \text{et donc} \qquad l_\beta = l_{\alpha\beta}\, l^\alpha.$$

D'autre part, l_α étant un gradient

$$\text{(II)} \qquad D_\alpha l_\beta - D_\beta l_\alpha = o,$$

où D signifie la dérivation covariante par rapport à la connection définie par $l_{\alpha\beta}$.

Prenant la dérivée covariante de (1.1), il vient

$$\text{(1.3)} \qquad l_\alpha D_\beta l^\alpha = l^\alpha D_\beta l_\alpha = o.$$

Multipliant (II) par l^β et utilisant (1.3) il se déduit

$$\text{(III)} \qquad l^\beta D_\beta l_\alpha = o.$$

Ainsi, les trajectoires sur Σ du champ $\vec{l}$ sont des géodésiques isotropes.

2. En particulier, considérons le système de coordonnées locales pour lequel l'hypersurface Σ est localement représentée par l'équation $x^0 = o$. Cela posé, à partir de (1.1) et (1.2) il se déduit

$$\text{(2.1)} \qquad l_0 = 1, \qquad l_u = o \qquad \text{et} \qquad l^0 = l^{00} = o, \qquad l^u = l^{u0} \qquad (u, v, \ldots = 1, 2, 3).$$

D'autre part, en faisant $\nu = o$, $\lambda = u$, $\mu = v$ dans l'équation (I), il vient

$$\text{(2.2)} \qquad [P^{\alpha}_{\beta,uv}] = o.$$

Définissons maintenant

(2.3) $$P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\lambda}{}_{\mu} = l^{\lambda\nu} P^{\alpha}_{\beta,\nu\mu}.$$

Il vient ([3])

(2.4) $$[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\lambda}{}_{\mu}] = l^{\lambda} A^{\alpha}_{\beta\mu} - l^{\lambda\nu} l_{\mu} A^{\alpha}_{\beta\nu}.$$

Alors on peut déduire de (2.4) que

(2.5) $$[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{0}{}_{u}] = 0.$$

3. En multipliant (I) par $l^{\rho\nu}$, il en résulte

(3.1) $$l^{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + l_{\mu}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}] + l_{\lambda}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] = 0.$$

En la dérivant sur Σ et faisant $\rho = u$, nous sommes amené à la relation

(IV) $$l^{\rho} D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + (D_{\rho} l^{\rho})[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + Q^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} = 0,$$

où l'on a posé

$$Q^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} = D_{u}(l_{\mu}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{u}{}_{\lambda}]) + D_{u}(l_{\lambda}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{u}])$$

qui peut s'écrire

(3.2) $$\begin{aligned} Q^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} = {} & D_{\rho} l_{\mu}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}] + D_{\rho} l_{\lambda}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] + l_{\mu} D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}] + l_{\lambda} D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] \\ & - D_{0} l_{\mu}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{0}{}_{\lambda}] - D_{0} l_{\lambda}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{0}] - l_{\mu}[D_{0} P^{\alpha}_{\beta,}{}^{0}{}_{\lambda}] + l_{\lambda}[D_{0} P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{0}]. \end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture, nous utiliserons une notation de congruence ($\simeq$), cette congruence étant entendue modulo des termes en $[P^{\alpha}_{\beta,\rho\sigma}]$. Cela posé, et utilisant (II), les deux premiers termes de (3.2) peuvent s'écrire

(3.3) $$\begin{aligned} & D_{\rho} l_{\mu}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}] + D_{\rho} l_{\lambda}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] \\ & \quad = D_{\mu}(l_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}]) + D_{\lambda}(l_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}]) - l_{\rho}[D_{\mu} P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda} + D_{\lambda} P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}]. \end{aligned}$$

Les identités de Bianchi, en théorie unitaire ont la forme ([4])

$$\nabla_{\nu} P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} + \nabla_{\mu} P^{\alpha}_{\beta,\nu\lambda} + \nabla_{\lambda} P^{\alpha}_{\beta,\mu\nu} = -2 P^{\alpha}_{\beta,\rho[\nu} L^{\rho}_{\lambda\mu]},$$

où ∇ signifie la dérivation covariante par rapport aux connexions non symétriques $L^{\alpha}_{\beta\gamma}$ de champ unitaire. On a, par suite,

(3.4) $$[l^{\rho\nu} D_{\nu} P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} + D_{\mu} P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda} + D_{\lambda} P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] \simeq 0.$$

En conséquence de (3.3) et (3.4) l'expression pour $Q^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}$ peut s'écrire

(V) $$Q^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} = l^{\rho} D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + l_{\mu}[D_{\rho} P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}] + l_{\lambda}[D_{\rho} P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] + \overline{Q}^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}.$$

En vertu de (2.5) on a $\overline{Q}^{\alpha}_{\beta,u\rho} \simeq 0$; il vient aussi $\overline{Q}^{\alpha}_{\beta,u0} \simeq 0$ et ainsi

(3.5) $$\overline{Q}^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu} \simeq 0.$$

A partir de (IV), (V) et (3.5) nous sommes amené au résultat

(VI) $$2 l^{\rho} D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}] + l_{\mu}[D_{\rho} P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}] + l_{\lambda}[D_{\rho} P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}] \simeq 0.$$

Cette relation exprime la propagation des discontinuités du tenseur de courbure, en champ unitaire, le long des géodésiques isotropes de Σ.

4. *a.* En faisant $\lambda = u$, $\mu = v$ dans (VI), il vient

$$l^\rho D_\rho [P^\alpha_{\beta,uv}] \simeq 0. \quad (4.1)$$

Pour mettre ceci dans une forme intrinsèque nous procédons de la manière suivante : Soit

$$\eta^{\alpha\beta\lambda\mu} = -\frac{1}{\sqrt{|\text{dét}\, l_{\alpha\beta}|}}\varepsilon^{\alpha\beta\lambda\mu}$$

le tenseur antisymétrique élément de volume [$\varepsilon^{\alpha\beta\lambda\mu}$ étant le tenseur indicateur de Kronecker ([2])]. Nous définissons le « tenseur adjoint droit », comme l'a fait Bel en Relativité générale ([5])

$$(P\star)^{\alpha}_{\beta,}{}^{\lambda\mu} \equiv \frac{1}{2}\eta^{\lambda\mu\rho\sigma}P^\alpha_{\beta,\rho\sigma}. \quad (4.2)$$

Alors, dans nos coordonnées spéciales, le tenseur $\{(P\star)^{\alpha}_{\beta,}{}^{\lambda\mu} l_\mu\}$ a les mêmes composantes que $\{P^\alpha_{\beta,uv}\}$. Donc la forme intrinsèque de (4.1) devient

$$l^\rho D_\rho [(P\star)^{\alpha}_{\beta,}{}^{\lambda\mu} l_\mu] \simeq 0, \quad \text{(VII)}$$

c'est-à-dire, si $[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = 0$ sur un point de Σ, le tenseur $[(P\star)^{\alpha}_{\beta,}{}^{\lambda\mu} l_\mu]$ ne change pas le long des géodésiques isotropes de Σ (il reste nul).

b. On voit que l'équation (VI) a la même forme que M. Lichnerowicz ([1]) a démontré dans le cas intérieur de la Relativité générale.

([1]) A. LICHNEROWICZ, Cours au Collège de France, 1958-1959 (non publié).

([2]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([3]) S. I. HUSAIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 194. Noter que la définition de l^α ici diffère de celle donnée en ([3]).

([4]) V. HLAVATY, *Geometry of Einstein's Unified Field Theory*, P. Noordhoff Ltd., Groningen, Holland, 1957, p. 129.

([5]) L. BEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1297.

MÉTROLOGIE. — *Une stylisation de l'erreur expérimentale en vue de son élimination.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Le résultat physique cherché étant censé s'exprimer linéairement à partir des mesures, on représente l'erreur par une suite de composantes de périodes 2, 3, 4, ... qu'on élimine en sommant les résultats 2 par 2, puis 3 par 3, ..., jusqu'à régularisation suffisante par sommation m par m. Le résultat s'obtient alors par une moyenne arithmétique entre un maximum et un minimum.

Les abscisses étant constituées par les entiers successifs 0, 1, 2, ..., P, nous avons déjà proposé (1) de représenter l'erreur expérimentale sous la forme

$$(1) \qquad \varepsilon_x = \sum_{2}^{p_1 \leqslant P} \left(\alpha_p \cos \frac{2\pi x}{p} + \beta_p \sin \frac{2\pi x}{p} \right),$$

les α et les β étant des constantes. Les fonctions trigonométriques ont des périodes de plus en plus grandes qui rendent compte de la complexité de structure de l'erreur. Il va de soi qu'elles doivent rester notablement inférieures à l'intervalle expérimental, le phénomène y devant être distingué de son imprécision ε, au moins par la plus grande lenteur de sa variation. Nous ne faisons ainsi d'autre hypothèse sur les erreurs d'expérience que celle, inévitable, de les admettre représentables au moyen d'un nombre limité de paramètres α et β.

Ceci dit, pour respecter les principes que nous avons posés, si la grandeur physique en vue de laquelle nous avons monté l'expérience est, par exemple, le paramètre C de l'expression $y = f(x, A, B, C)$ qui doit traduire le phénomène (ce pourrait être aussi une combinaison de A, B, C), nous déterminerons C par une étude locale à partir de trois points consécutifs d'abscisses $x, x+1, x+2$ (ce qui adapte le mode de dépouillement de l'expérience au problème posé), et nous déduirons C de la considération des résultats successifs C_x, qui seraient constants en l'absence d'imprécision expérimentale.

Supposons que l'expression reliant la valeur locale C_x aux ordonnées utilisées y_x, y_{x+1}, y_{x+2} soit linéaire en y. Dans ces conditions l'erreur sur le résultat C_x est représentable par la stylisation (1) : ce n'est pas le cas général, car l'erreur sur C_x n'est pas une erreur résultant de mesures directes.

L'élimination des erreurs ε s'obtient alors facilement par la procédure suivante, toute différente de celle indiquée antérieurement (*loc. cit.*).

On forme successivement les groupements $\sigma_x^{(1)} = C_x + C_{x+1}$, ce qui élimine les erreurs de période 2, puis les groupements $\sigma_x^{(2)} = \sigma_x^{(1)} + \sigma_{x+1}^{(1)} + \sigma_{x+2}^{(1)}$, ce qui élimine, à leur tour, les erreurs de période 3, puis les groupements $\sigma_x^{(3)} = \sigma_x^{(2)} + \sigma_{x+1}^{(2)} + \sigma_{x+2}^{(2)} + \sigma_{x+3}^{(2)}$, ce qui élimine les erreurs de période 4, et l'on continue jusqu'à un ordre M. Le document s'est progressivement appauvri (mais il reste beaucoup plus sûr que par les autres procédés). Il ne serait pas expédient de poursuivre trop longtemps, les périodes successives p, $p+1$, $p+2$, ..., ne se manifestant pas avec

une netteté qui justifierait des appauvrissements notables successifs. Arrivés à l'ordre M, donc, nous trouvons que l'épuration a donné à l'erreur une allure ondulée simple, correspondant à une période N (courbe d'apparence sinusoïdale, qui marque l'effet de toutes les périodes non encore explicitement considérées). On a la valeur définitive de la grandeur C en prenant la moyenne (il faut donc posséder un peu plus que la demi-période) du maximum et du minimum de cette courbe : c'est bien la valeur qui serait obtenue quand toutes les composantes (α_p, β_p) auraient été éliminées.

Nous avons appliqué cette procédure à des mesures *préliminaires* de l'accélération g effectuées au Pavillon de Breteuil, calculant g par différentiation seconde d'une courbe de chute dans le vide relevée à des instants équidistants. Cela rentre dans le cas ici considéré. Voici, en mm.s^{-2}, les valeurs brutes obtenues :

9 815	9 824	9 813	9 867	9 821	9 813	9 861
9 805	9 816	9 800	9 771	9 726	9 778	9 808
9 809	9 793	9 790	9 819	9 826	9 839	9 779
9 804	9 832	9 851	9 802	9 779	9 803	9 793
9 809	9 812	9 816	9 791	9 835	9 821	9 853
9 797	9 797	9 753	9 820	9 806	9 765	

Nous avons sommé, successivement, 2 par 2, 3 par 3, 4 par 4, 5 par 5, 6 par 6, 7 par 7, 8 par 8. Le document, qui avait donné 41 points, a donc été ramené à $41-(1+2+3+4+5+6+7)=13$ points, cependant que la valeur de la grandeur $g=C$ se multipliait, du fait des sommations, par $8!=40\,320$. Voici les 13 valeurs :

395 514 605	395 516 948	395 526 090	395 527 802
395 513 069	395 520 103	395 527 930	395 525 848
395 513 030	395 523 330	395 528 537	395 524 316
395 514 427			

L'allure est bien sinusoïdale, avec le minimum 395 513 030 et le maximum 395 528 537, tous deux très nets. En divisant la moyenne 395 520 783 par 40 320, on obtient l'évaluation $g=980{,}954$ cm.s^{-2}.

On aurait pu, *a priori*, croire inutile de passer par tous les groupements de 2 à 8, ce qui a bien appauvri le document, les groupements 5, 6, 7, 8 couvrant aussi les périodes 2, 3, 4. Ce serait une erreur de méthode : en groupant 5 par 5 avant d'avoir éliminé les composantes de périodes 2, 3, 4, on crée une organisation qui se marque par une ondulation très lente dont on ne se débarrassera plus. De même, il serait maladroit d'atténuer (ici, sans raison suffisante) la dentelure du document en ne retenant que les nombres de m en m, car ce serait, là aussi, créer une organisation.

Lorsque le résultat cherché ne se déduit pas linéairement des mesures, la méthode est en défaut. Nous montrerons dans un autre travail, comment se ramener à la procédure ici indiquée.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1521.

THERMODYNAMIQUE. — *Mesure de la diffusivité thermique des solides.* Note (*) de MM. **Louis Sicard**, **Lucien Eyraud**, **Gustave Malécot**, **Jean Elston** et **Charles Eyraud**, transmise par M. Louis Néel.

Les méthodes d'attaque thermique sinusoïdale d'un solide impliquent des conditions aux limites assez strictes, calculables et réalisables. L'extension du problème aux chocs thermiques nécessite l'analyse du phénomène aux fréquences et aux températures les plus élevées possibles.

La détermination de la constante de diffusivité thermique d'un matériau solide en fonction de la température intéresse les problèmes de tenue des matériaux réfractaires, de calcul des flux de chaleur, et de mise en évidence des transformations de phase solide-solide (1), (2).

Le coefficient de diffusivité thermique D peut être déduit de déterminations en régime permanent, ou en régime transitoire. La méthode dynamique a été proposée pour la première fois par Angström (3). De nombreux travaux ont porté sur les perfectionnements de cette technique [(4) à (10)].

Une attaque thermique sinusoïdale appliquée sur la face plane d'un solide semi-infini se propage conformément à la relation

$$T = T_0 \exp\left(-x\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right)\sin\left(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right),$$

T_0 étant l'amplitude à l'origine, ω la pulsation, x l'abscisse comptée sur la perpendiculaire à la face d'attaque.

La quantité $\lambda = 2\pi\sqrt{2\,D/\omega}$ est souvent qualifiée improprement de « longueur d'onde ».

Du rapport d'amplitude T_1/T_2, ou de la différence de phase Φ, tirés par exemple des indications de deux thermocouples placés au point d'abscisses x_1 et x_2, on déduit la diffusivité.

L'échantillon mis en œuvre dans nos essais est parallélépipédique, l'une des faces étant soumise à des impulsions thermiques périodiques au moyen d'un ruban de platine parcouru par un courant modulé. Les soudures des thermocouples sont placées sur l'axe de symétrie de l'ensemble.

L'échantillon est entouré pratiquement d'un bon isolant thermique. L'une des conditions théoriques les plus défavorables pour estimer des perturbations latérales consiste à imaginer le parallélépipède comme plongé dans un milieu où la convexion et le rayonnement entretiennent des échanges thermiques très actifs. La paroi latérale ainsi que la face opposée à l'attaque conservent une température moyenne que nous prendrons comme origine. Soient $2a$ et $2b$ les côtés de la base rectangulaire de l'échantillon de hauteur c (*fig.* 2), soient u et v des entiers impairs, i le symbole des nombres imaginaires, l'amplitude T des oscillations ther-

miques aux points de coordonnées x, y, z est donnée par la partie réelle de l'expression

$$\frac{16}{\pi^2}T_0\sum_{u=1}^{\infty}\sum_{v=1}^{\infty}\frac{1}{uv\,\mathrm{sh}\,qc}\sin\frac{u\pi}{2a}(x-a)\sin\frac{v\pi}{2b}(y-b)\,\mathrm{sh}\,qz\,\exp i\omega t,$$

où

$$q^2=\frac{i\omega}{D}+u^2\frac{\pi^2}{4a^2}+v^2\frac{\pi^2}{4b^2}.$$

Les isothermes peuvent être tracées à partir de cette équation. Il est

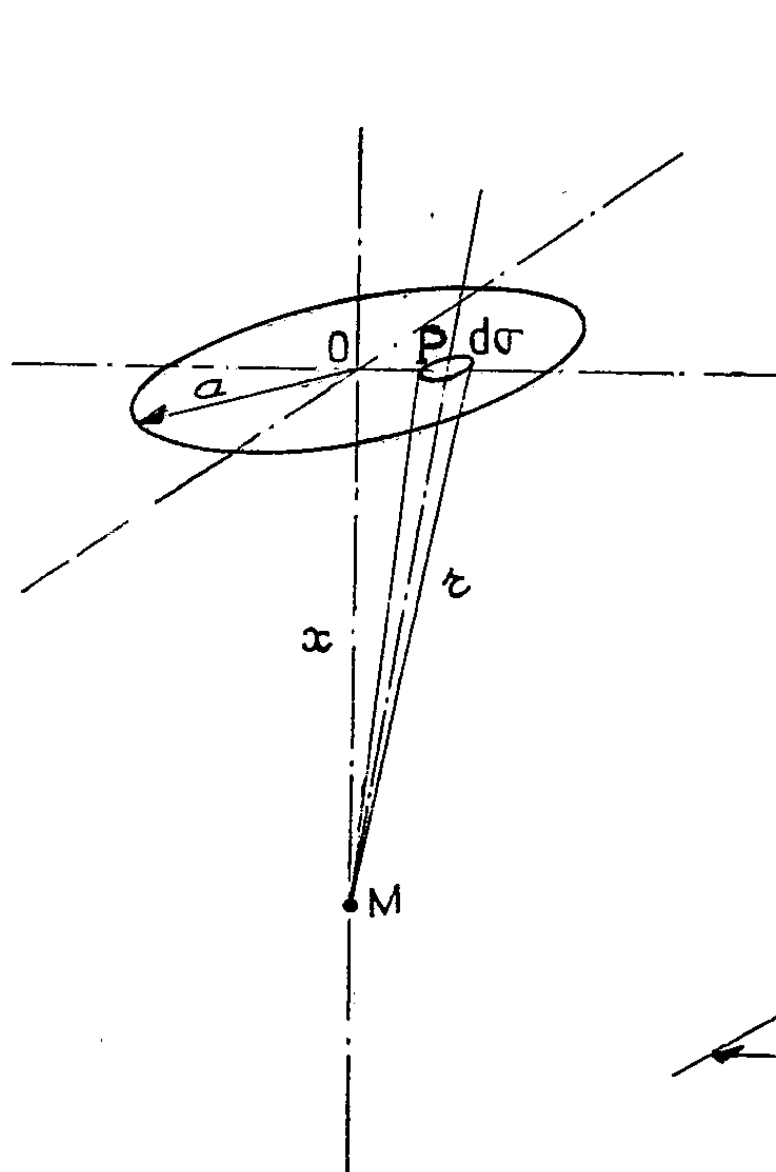


FIG. 1

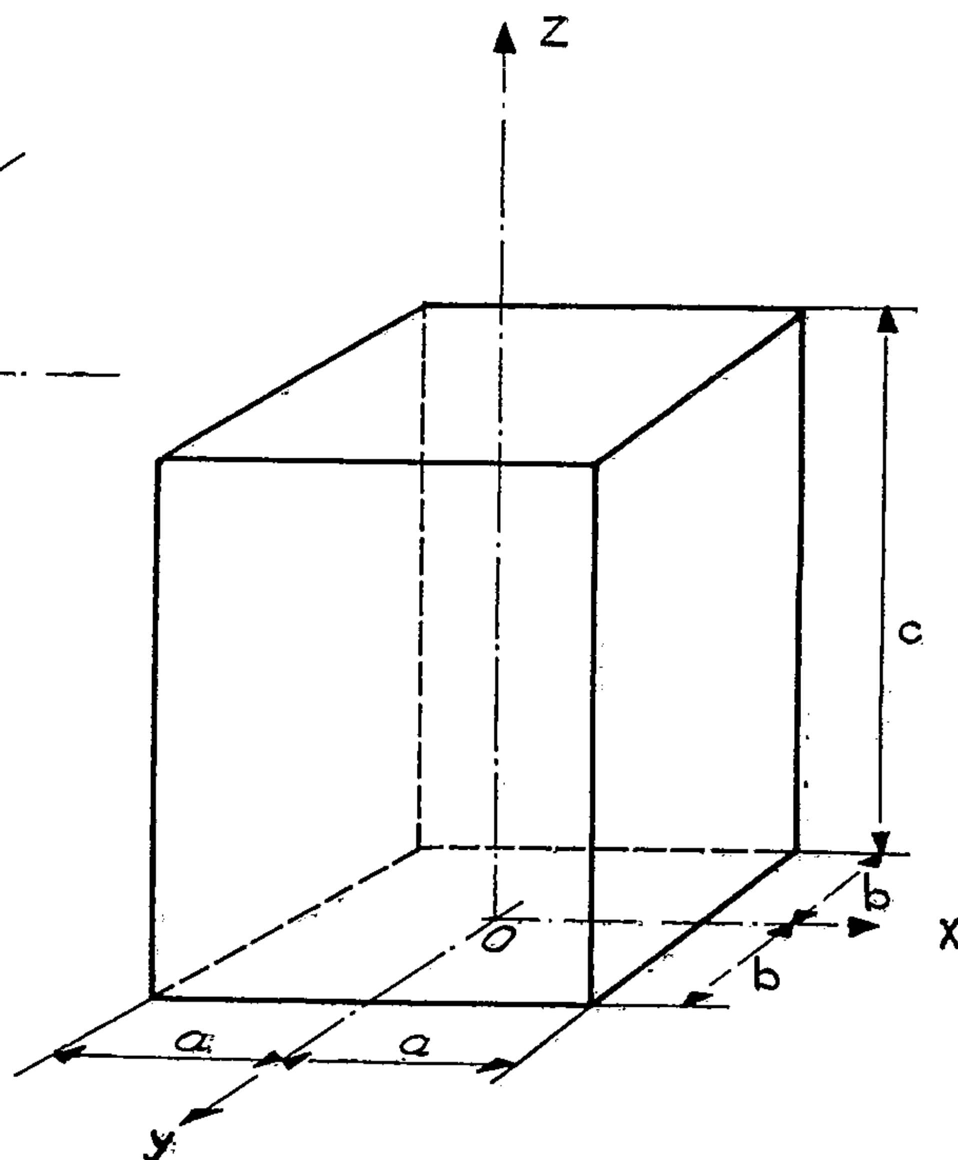


FIG. 2

possible de déterminer graphiquement les cotes de l'échantillon à mettre en œuvre, compte tenu des erreurs admissibles sur les mesures des températures, dues à l'effet de bord d'une part, et à l'excentration des thermocouples d'autre part.

Une autre condition théorique défavorable pour estimer les perturbations latérales consiste à imaginer l'échantillon comme noyé dans un milieu de même nature, la plage d'attaque étant constituée par une surface circulaire de centre O (*fig.* 1). Les conditions thermiques au point M situé sur la verticale en O sont exprimées par la relation suivante où $\mu^2=\omega/2D$.

$$T=A\frac{\pi\sqrt{2}}{\mu}\Big[\exp(-\mu x)\sin\Big(\omega t-ux+\frac{3\pi}{4}\Big)-\exp\big(-\mu\sqrt{a^2+x^2}\big)\sin\Big(\omega t-u\sqrt{a^2+x^2}+\frac{3\pi}{4}\Big)\Big].$$

Le deuxième terme entre crochets mesure l'écart par rapport au problème du solide comportant un plan d'attaque infini. Il est négligeable si l'expression $\exp \mu(x - \sqrt{a^2 + x^2})$ a une valeur faible. Si x est petit devant a, une condition suffisante pour que la limite supérieure de l'écart soit plus petite que 2/1000e est que le rayon de la plage d'attaque soit supérieur à la « longueur d'onde ».

Les considérations théoriques précédentes permettent une étude critique des diverses méthodes expérimentales mises en œuvre jusqu'alors. Elles permettent de fixer avec assez de rigueur les conditions d'applications des mesures thermiques en régime transitoire.

Pour mettre en évidence la sensibilité de cette méthode dynamique, nous avons cherché à déceler le point de transition ferroélectrique, situé à 120° C, du titanate de baryum. Le coefficient de diffusivité thermique de ce matériau varie de 0,0142 à 0,0111 quand la température s'élève de 32 à 164° C. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Ballard et Mc Carthy [11]. La transformation quadratique → cubique ne se manifeste que par une faible anomalie sur la variation du coefficient de diffusivité thermique.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) P. H. Sidles et G. C. Danielson, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 58.
(2) L. Hugon et Jaffray, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 377.
(3) A. J. Angström, *Ann. Phys. Chem.*, 114, 1861, p. 513.
(4) J. D. Forbes, *Trans. Roy. Soc. Edimburgh Scotland*, part I, 23, 1864, p. 133; part II, 24, 1867, p. 73.
(5) Weber, *Ann. Phys. Chem.*, 146, 1872, p. 257.
(6) R. W. King, *Phys. Rev.*, 2e série, 6, 1915, p. 437.
(7) Vernotte, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, janvier 1935, p. 209.
(8) Starr, *Rev. Sc. Inst.*, 8, 1937, p. 61.
(9) Ma Hifni et B. T. Chao, *Trans. A. S. M. E.*, 1956, p. 813.
(10) Himsworth, *Determination of the Thermal conductivity of insulating bricks*, 56, 1957, p. 345.
(11) S. S. Ballard et K. A. Mc Carthy, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 375.

(Centre de troisième cycle de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon, et Institut National des Sciences appliquées.)

MAGNÉTISME. — *Énergie magnétocristalline d'un monocristal de magnétoplombite.* Note (*) de M. **Gérard Villers**, transmise par M. Louis Néel.

On donne, pour un monocristal de magnétoplombite à la température de 290° K, les valeurs de l'aimantation dans un champ extérieur de l'ordre de 20 000 Oe pour différents plans réticulaires parallèles à l'axe sénaire, ainsi que les coefficients traduisant l'expression de l'énergie magnétocristalline.

On a préparé par fusion et refroidissement lent un monocristal de 6 Fe_2O_3.PbO, dont l'état cristallin a été vérifié aux rayons X. Il se présente sous la forme d'un prisme droit, à base hexagonale, de 4 mm d'épaisseur. Un montage a été réalisé afin de faire l'étude magnétique de ce monocristal dans n'importe quel plan réticulaire.

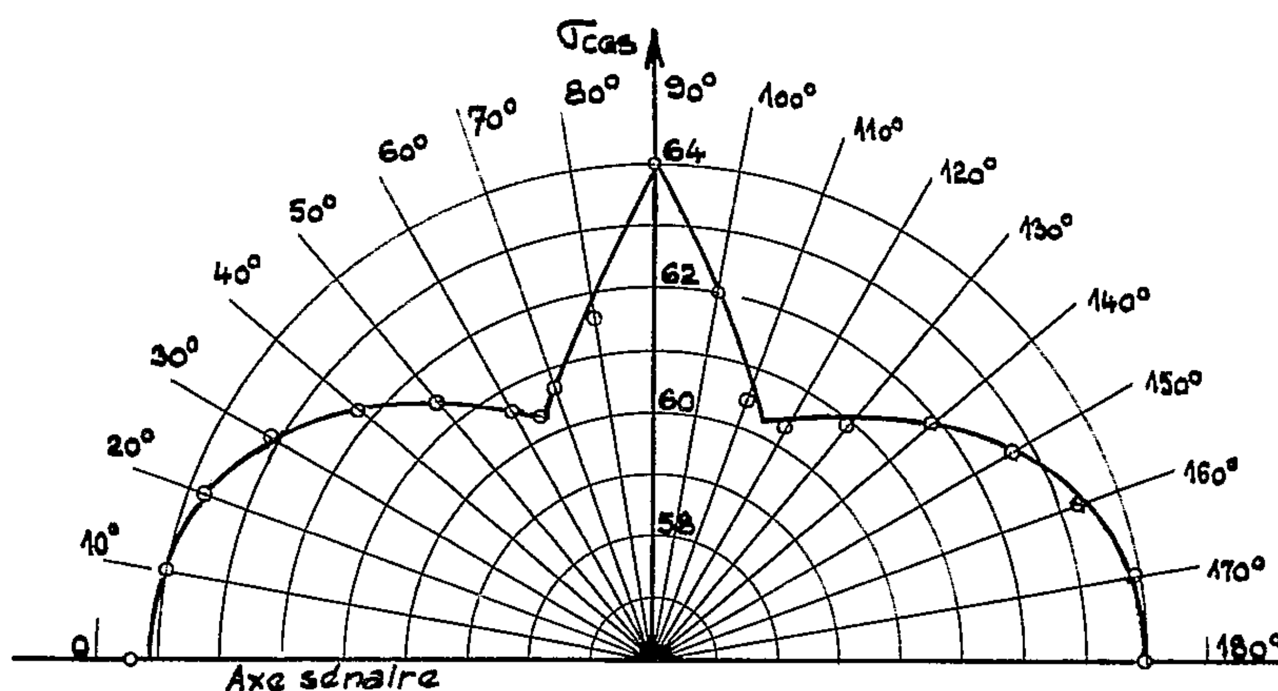


Fig. 1.

1° *Étude de l'aimantation dans différents plans réticulaires.* — La courbe de la figure 1 représente la variation des moments σ par unité de masse, mesurés dans un champ extérieur H_e de l'ordre de 20 000 Oe, en fonction de l'angle θ que fait l'axe sénaire avec le champ, la direction de l'axe c étant prise comme origine. Cette courbe met en évidence, pour un angle θ de l'ordre de 65°, un minimum de σ. Des mesures effectuées dans des familles de plans tels que $\{\bar{1}100\}$ et $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ ont donné des résultats semblables.

On peut comprendre cette direction de difficile aimantation dans les champs élevés, par l'existence de plans de densité maximale d'ions Fe^{3+}, précisés ci-dessous, d'angle θ très voisin de 65°.

La structure cristalline de la magnétoplombite ([1]) peut être décrite comme un empilement de « blocs spinelle » séparés par des couches ou plans miroirs contenant l'ion Pb^{2+}. Les 24 ions ferriques de la maille sont répartis sur les cinq sites cristallographiques complètement occupés : $2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$ et $12k$. Le calcul montre que tous les plans de densité maxi-

male font respectivement des angles de 64° et 65°30′ avec l'axe sénaire :

— les uns {11$\bar{2}$8}, perpendiculaires à la famille {$\bar{1}$100} faisant un angle de 64° avec l'axe sénaire, contiennent, d'une part, les ions Fe^{3+} en position $2a$, $2b$, $4f_2$ et, d'autre part, quatre des ions en $12k$, ils passent également au voisinage de huit autres ions en $12k$; seuls les ions des sites $4f_1$ sont nettement en dehors de ces plans;

— les autres {10$\bar{1}$10}, perpendiculaires à la famille {$\bar{1}$2$\bar{1}$0}, faisant un angle de 65°30′ avec l'axe sénaire, contiennent les ions en $2a$, $4f_1$ et huit

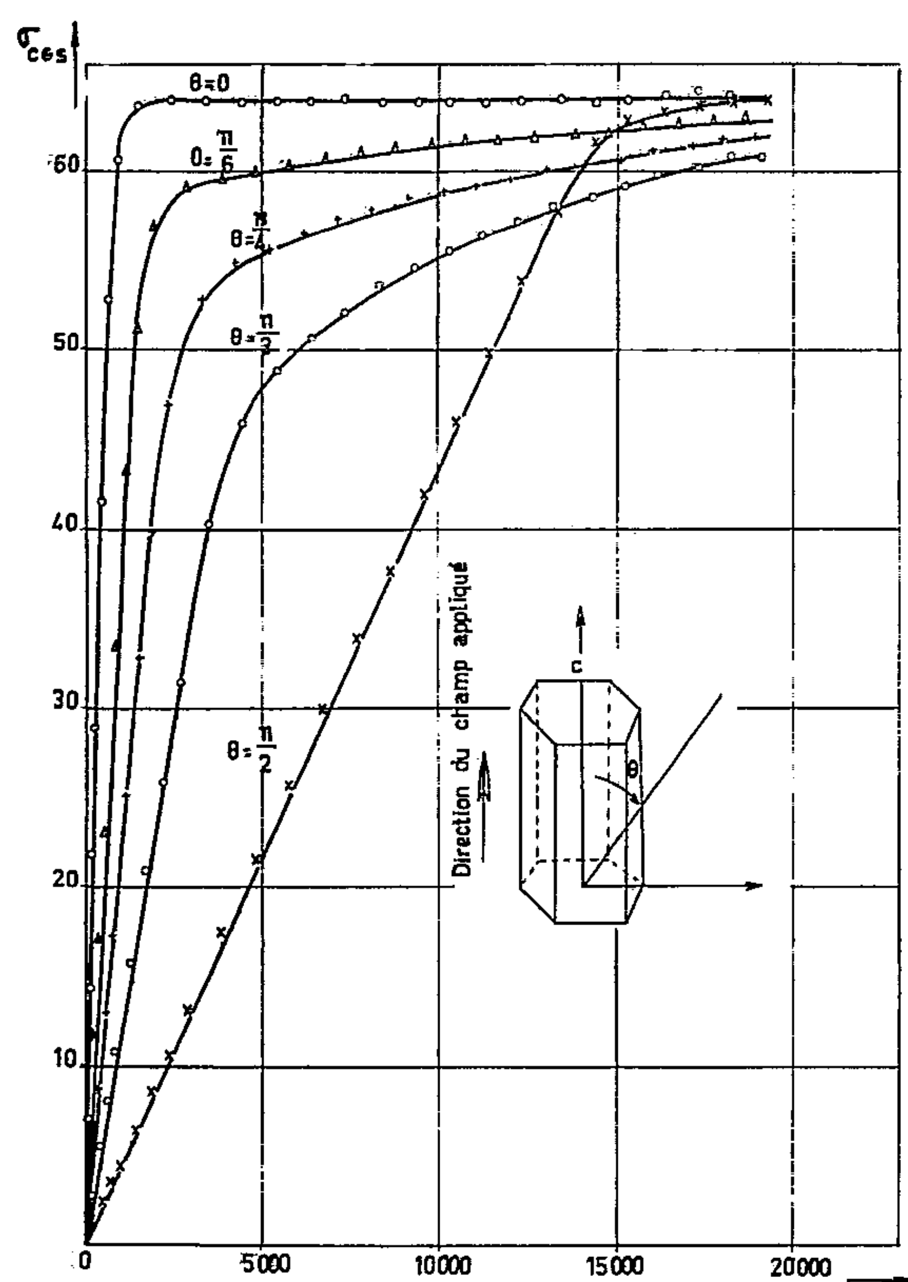


Fig. 2.

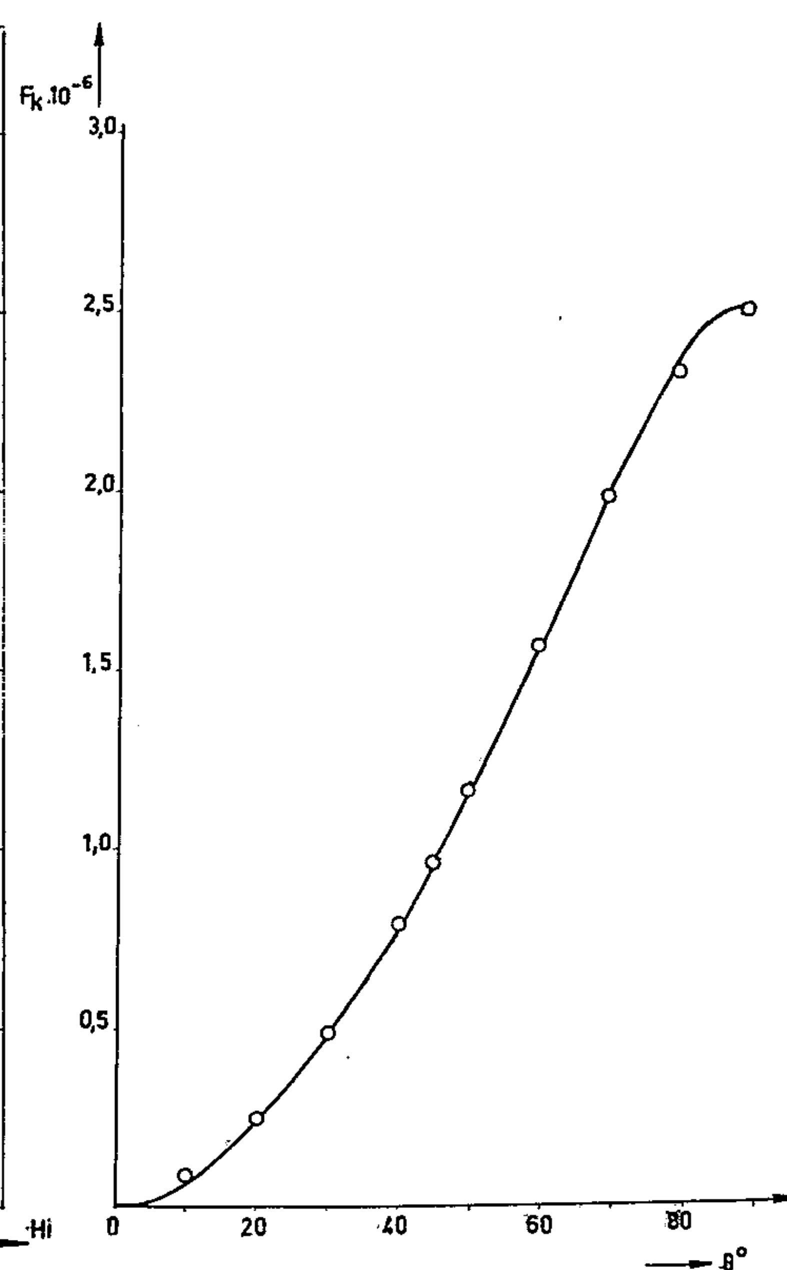


Fig. 3.

des ions en $12k$, de plus deux des ions en $4f_2$ sont également à proximité; seuls les ions des sites $2b$ en sont éloignés.

La légère différence entre les angles 64° et 65°30′, indiscernable avec la méthode expérimentale employée, explique que les mesures donnent sensiblement la même direction de difficile aimantation (65°), dans tous les plans passant par l'axe sénaire.

2° *Détermination des coefficients de l'énergie magnétocristalline.* — L'énergie magnétocristalline d'un cristal uniaxe peut se mettre sous la forme

$$(1) \qquad F_k = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta + K_4 \sin^8\theta,$$

K_0 est négligeable et on calculera les quatre coefficients ci-dessus à partir des données expérimentales.

On a tout d'abord déterminé les valeurs de l'énergie totale F_k en fonction de l'angle θ. Ces énergies ont été obtenues en planimétrant les surfaces comprises entre la courbe d'aimantation correspondant à l'axe sénaire prise comme origine et les courbes d'aimantation relatives à des angles θ croissant de 0 à 90° et échelonnés de 10 en 10°. Les points de la figure 3 traduisent ces résultats.

Pour évaluer les coefficients K_1, K_2, K_3, K_4 on s'est servi des courbes d'aimantation tracées sur la figure 2. Elles représentent les variations de $\sigma = f(H_i)$ pour $\theta = 0$, $\pi/6$, $\pi/4$, $\pi/3$ et $\pi/2$. On a trouvé à 290° K, en résolvant le système des quatre équations obtenues en appliquant la relation (1), les valeurs suivantes :

$$K_1 = 2,2.10^5, \quad K_2 = -1,4.10^6, \quad K_3 = 1,6.10^6 \quad \text{et} \quad K_4 = 1.10^5.$$

L'expression de $F_k = f(\theta)$ calculée à l'aide de ces coefficients est représentée par la courbe en trait plein de la figure 3. Cette courbe passe par les points expérimentaux non utilisés pour le calcul des constantes d'anisotropie et traduit, par conséquent, avec une bonne approximation, les variations de l'énergie magnétocristalline en fonction de θ.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) V. Adelskold, *Ark. Kemi Min. Geol.*, 12 A, 1938, p. 29 (1); J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter et G. W. Van Oosterhout, *Rev. tech. Philips*, 13, 1952, p. 361; E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet et S. Pickart, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 404.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Désaccommodation de la perméabilité de ferrites de nickel-zinc.* Note (*) de M. **André Marais** et Mlle **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de la désaccommodation de la perméabilité de ferrites de nickel-zinc à faible proportion de cobalt substitué au zinc met en évidence, dans certains matériaux, l'existence simultanée de deux phénomènes de relaxation d'origine différente.

Après désaimantation, la perméabilité des ferrites de manganèse-zinc diminue avec le temps et il a été montré, par une méthode de décroissance rapide de champ [1], que la désaccommodation passe par un maximum dans un domaine de température où la courbe stabilisée, perméabilité-température, présente un minimum, soit aux environs de 150° C pour les ferrites étudiés [2], liant ainsi, aux phénomènes de traînage, la courbe perméabilité-température.

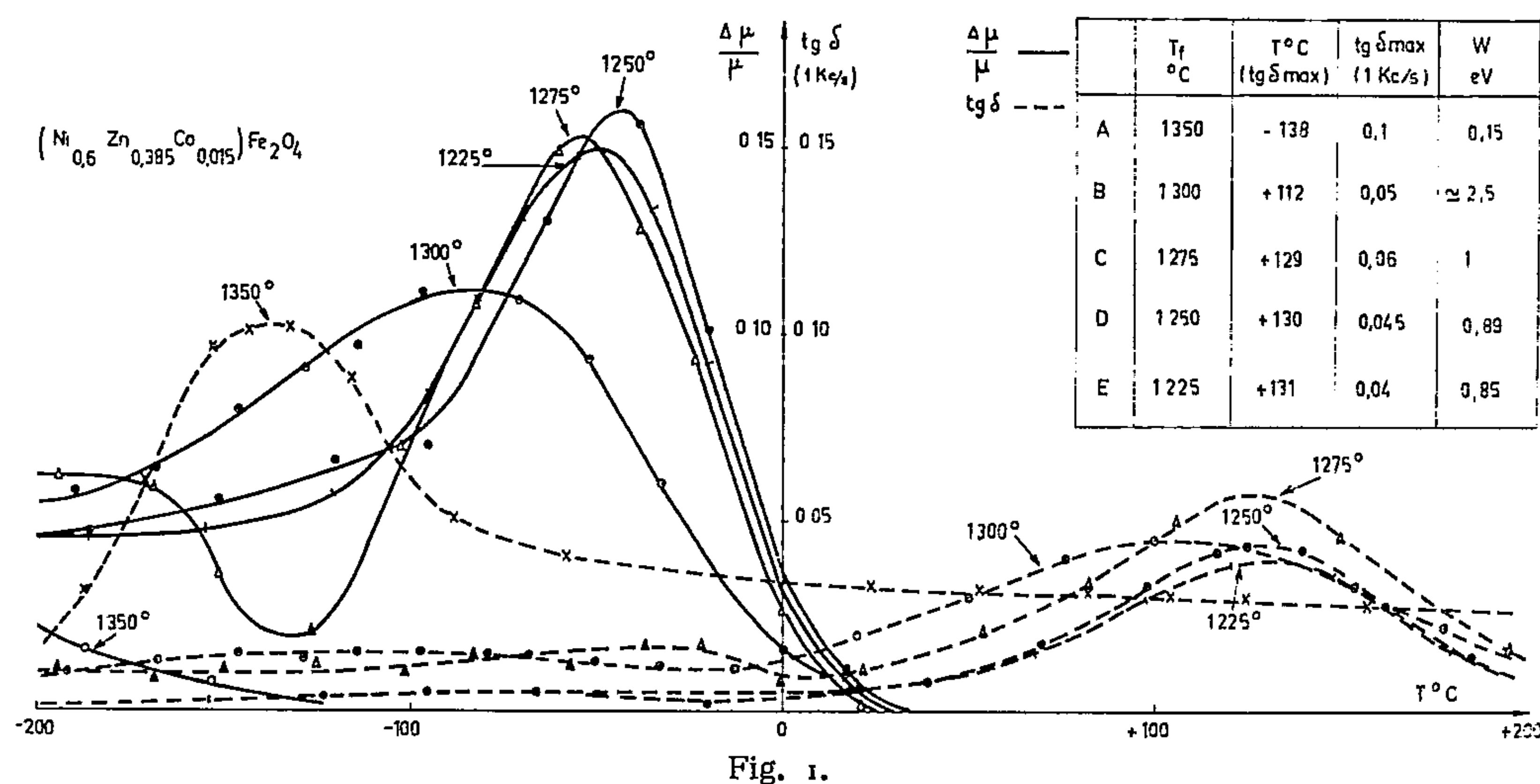
Nous avons repris cette étude avec des ferrites de nickel-zinc renfermant ou non une faible quantité de cobalt. A une température donnée, le noyau à étudier est désaimanté pendant un temps suffisant [3]; on détermine ensuite à 1 kc/s, sous un champ alternatif de 7,5 mOe efficace, la variation de la composante réelle μ' de la perméabilité complexe avec le temps. La désaccommodation est évaluée par la variation relative de perméabilité $\Delta\mu'/\mu'$ pendant un temps fixé arbitrairement à 30 mn. Cette mesure de la désaccommodation nous renseigne donc sur les constantes de temps du traînage comprises approximativement entre quelques secondes et 30 mn. Ensuite, après chaque désaccommodation, on mesure les deux composantes μ' et μ'' à différentes fréquences.

Les courbes de la figure 1 montrent l'effet de la température de frittage T_f sur la désaccommodation d'un ferrite de nickel-zinc de composition correspondant à la formule $(Ni_{0,6}Zn_{0,385}Co_{0,015})Fe_2O_4$. L'échantillon A, fritté à 1350° C, présente de la désaccommodation à très basse température. Pour les autres échantillons, $\Delta\mu'/\mu'$ passe par un maximum très prononcé qui se décale vers des températures plus élevées au fur et à mesure que T_f diminue et semble se stabiliser vers — 50° C. L'échantillon C, fritté à 1275° C, mérite une attention particulière car il présente, en plus du maximum précédent, un minimum très accusé aux environs de — 130° C. On explique cette particularité par le fait que cet échantillon met en évidence deux phénomènes de relaxation, d'origine différente, qui seront précisés plus loin. A l'ambiante, pour tous les échantillons, la désaccommodation est très faible (< 2 %).

A cette variation de la désaccommodation correspond, à une température supérieure, une absorption aux fréquences audibles. Sur la figure 1, on peut observer la variation avec la température du facteur de pertes $\operatorname{tg}\delta$

mesuré à 1 kc/s. Pour les échantillons B, C, D, E, tgδ passe par un maximum au-dessus de l'ambiante. Le frittage à 1350° C supprime totalement ce phénomène de relaxation et en fait apparaître un autre à basse température. Les énergies d'activation W sont indiquées dans le tableau (*fig.* 1).

La désaccommodation de la perméabilité à basse température de même que la relaxation à — 138° C, présentées par l'échantillon A sont la conséquence de la diffusion électronique $Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++}$, le fer ferreux provenant du frittage à haute température. L'énergie d'activation (0,15 eV) est du même ordre de grandeur que celles trouvées par von Kienlin avec des



	T_f °C	T° C (tg δ max)	tg δ max (1 Kc/s)	W eV
A	1350	- 138	0,1	0,15
B	1 300	+ 112	0,05	≃ 2,5
C	1 275	+ 129	0,06	1
D	1 250	+ 130	0,045	0,89
E	1 225	+ 131	0,04	0,85

Fig. 1.

ferrites de nickel-zinc sans cobalt [4]. Le maximum de $\Delta\mu'/\mu'$ entre 0 et — 100° C, ainsi que la relaxation au-dessus de l'ambiante, trouvés avec les échantillons B, C, D, E, sont liés à la faible proportion de cobalt. Nous avons précisé cette action du cobalt par l'étude d'une série de ferrites de nickel-zinc $(Ni_{0,6}Zn_{0,4-x}Co_x)Fe_2O_4$ frittés à 1250° C, dans lesquels le cobalt a été substitué progressivement au zinc.

La figure 2, qui résume cette étude, montre pour $x = 0$ une désaccommodation à basse température et une relaxation à — 92° C, toutes deux caractéristiques de l'échange électronique $Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++}$. Le deuxième phénomène de relaxation apparaît de plus en plus nettement avec la substitution progressive de cobalt, en même temps que s'amenuise la relaxation à basse température. En particulier, pour $x = 0{,}008$, on remarque très nettement la présence simultanée des deux phénomènes, soit par la variation de $\Delta\mu'/\mu'$, soit par les deux maximums de pertes par traînage. L'évolution des énergies d'activation caractérisant les deux mécanismes est indiquée par les résultats donnés dans le tableau de la figure 2. Pour la relaxation à basse température, l'augmentation de W est la conséquence de la diminution de la quantité de Fe^{++} [4]; un premier effet du cobalt

serait donc d'abaisser la concentration en Fe^{++}, ce qui est confirmé par les mesures de résistivité que nous avons effectuées.

En ce qui concerne la relaxation à haute température, W augmente avec x, ce qui correspondrait à une diminution de la concentration en

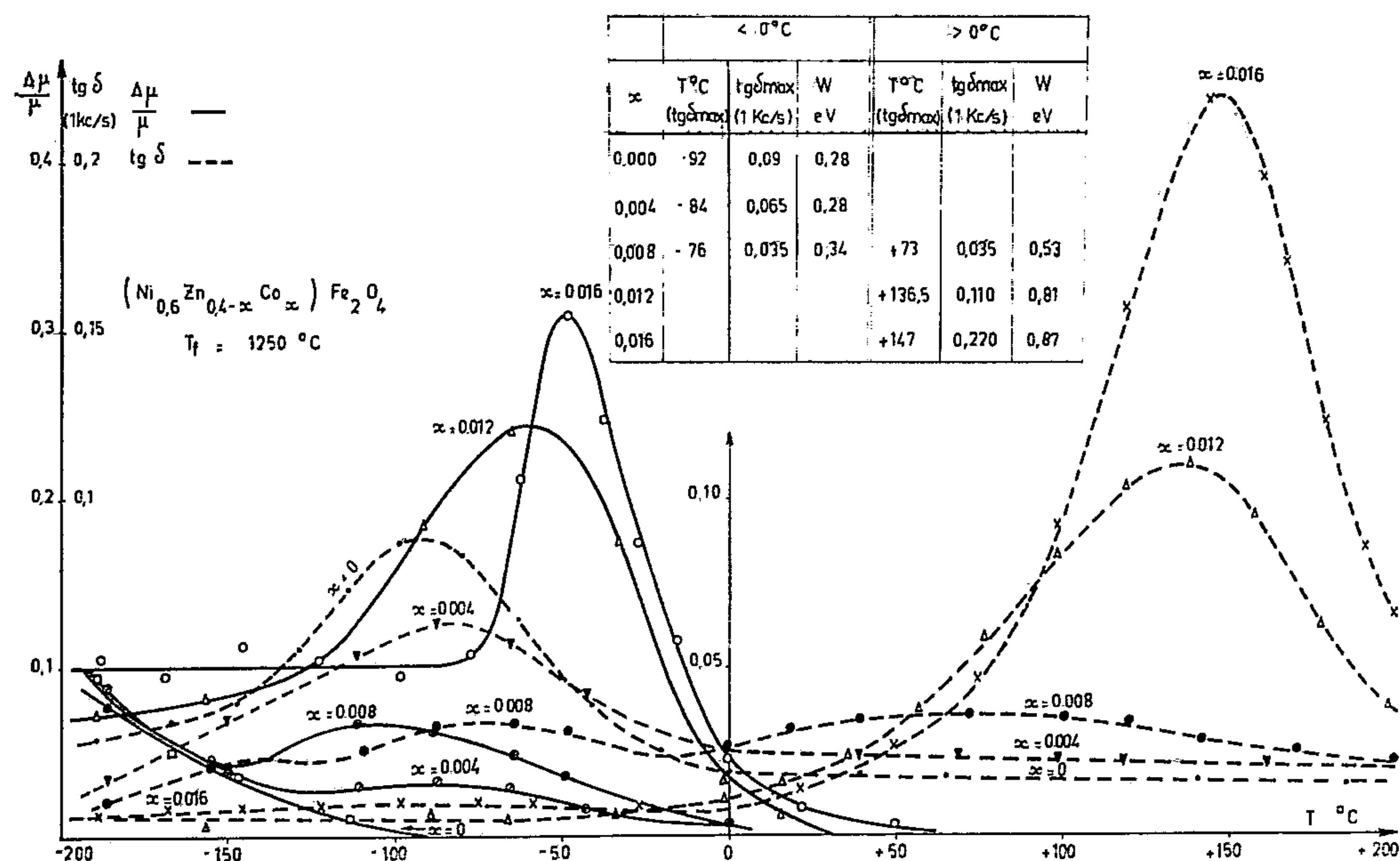


Fig. 2.

éléments diffusants. On peut alors supposer, comme d'autres auteurs, l'existence de lacunes de Fe^{+++}, le cobalt à l'état trivalent venant occuper ces sites vacants ([5]), ([6]). Dans ces conditions, la quantité d'éléments diffusants, c'est-à-dire les lacunes, diminue bien lorsque x croît, mais il reste à expliquer la variation de $tg\delta_{max}$. Nous pensons que $tg\delta_{max}$ dépend de la concentration en lacunes et de leur état d'ordre par rapport à Co^{+++}, ce point reste à préciser. Les résultats traduits sur la figure 1 sont aussi en accord avec le mécanisme décrit ci-dessus.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) A. MARAIS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1782.
(2) Mlle TH. MERCERON, *D. E. S.*, Paris, novembre 1955.
(3) P. BRISSONNEAU, *J. Phys. chem. Solids*, 7, octobre 1958, p. 1, 29.
(4) *Z. angew. Phys.*, 9, no 5, mai 1957, p. 245.
(5) A. VON KIENLIN, *Z. angew. Phys.*, 10, no 3, 1958, p. 155-157.
(6) K. J. SIXTUS, *Congrès international sur la Physique de l'état solide*, Bruxelles, 2-6 juin 1958.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la réalisation d'un générateur d'ondes sinusoïdales à très basses fréquences et à haute tension.* Note (*) de M. **Henri Martinot**, transmise par M. Charles Camichel.

La modulation par selsyns d'une force électromotrice de fréquence moyenne, 50 à 500 Hz par exemple, permet après amplification en tension, redressement et filtrage, d'obtenir une onde à haute tension dont la fréquence, qui ne dépend que de la vitesse d'entraînement de ces selsyns peut être aussi faible qu'on veut.

Les nombreux types de générateurs à très basse fréquence qui ont été réalisés présentent le grave inconvénient de ne délivrer qu'une tension de sortie relativement faible, de l'ordre de 3 à 50 V, ce qui les rend inutilisables pour de multiples applications nécessitant à la fois une source de force électromotrice à basse fréquence mais aussi à haute tension : c'est tout particulièrement le cas d'études sur les matériaux isolants dans le domaine des basses et ultra-basses fréquences : détermination de la rigidité diélectrique, de la permittivité, des pertes diélectriques, toutes mesures nécessitant l'utilisation de tensions sinusoïdales de valeur de crête au moins égale à 10 kV. C'est d'ailleurs en vue de ces applications que nous nous sommes attaché à la réalisation d'un générateur ultra-basse fréquence susceptible de fournir une tension de sortie de 20 kV de crête à crête, et un courant de l'ordre du dixième de milliampère.

Il est bien évident, tout d'abord, que parmi les solutions qu'on pouvait envisager à ce problème, tout montage purement électronique était à rejeter, soit qu'il s'agisse d'un oscillateur à haute tension, ou bien d'un amplificateur de puissance et de tension, piloté par un oscillateur classique. Ces dispositifs sont, en effet, très vite limités vers les basses fréquences et, de plus, l'amplificateur, dans ce domaine, présente, outre de graves difficultés de réglage, les mêmes inconvénients de dérive que les amplificateurs à courant continu. Ce sont les raisons pour lesquelles nous nous sommes orienté vers les procédés basés sur la modulation électromécanique d'une tension alternative stabilisée.

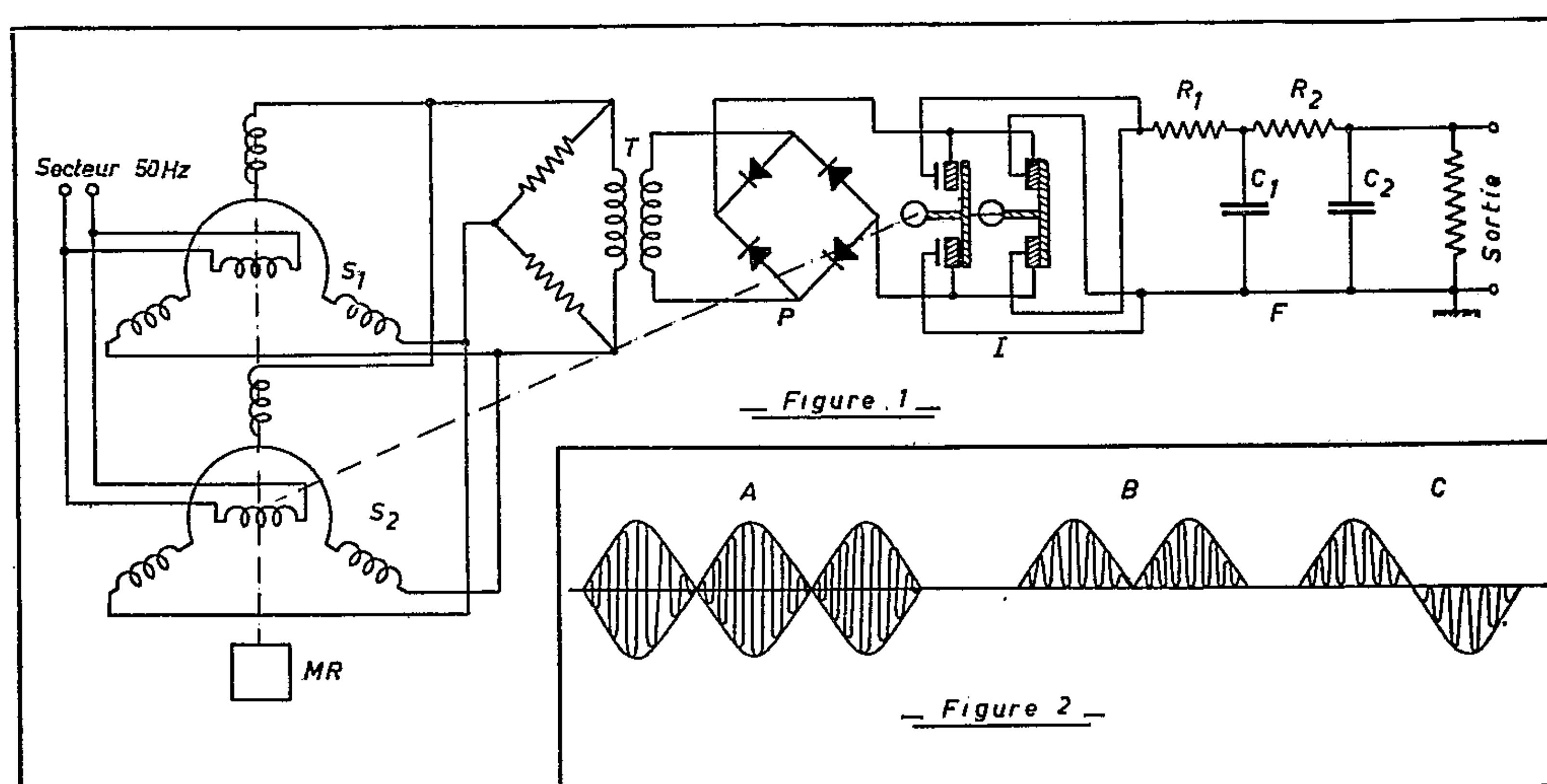
Parmi ces procédés, il apparaît que pour un générateur de puissance l'emploi de selsyns 50 ou 400 Hz soit préférable à celui d'un condensateur tournant, lequel nécessite, pour conserver des dimensions acceptables, l'utilisation de fréquences porteuses de l'ordre du mégahertz ([1]).

Le schéma du générateur réalisé est donné sur la figure 1 ci-dessous.

La cellule pilote a été constituée par deux selsyns de synchronisation S_1 et S_2. Ces deux selsyns sont entraînés, à travers un réducteur, par un moteur diphasé dont la variation de vitesse est obtenue en agissant sur la tension d'alimentation de la phase de contrôle. Ils sont électriquement et mécaniquement montés en parallèle, dans le but d'augmenter la puissance disponible, et sont alimentés au rotor par le réseau monophasé

127 V-50 Hz; dans ces conditions ils délivrent au stator triphasé, trois tensions composées de 90 V dont l'amplitude est modulée sinusoïdalement en fonction de l'angle de rotation du rotor avec inversion de phase de part et d'autre du zéro (*fig.* 2A).

L'une de ces tensions alimente le primaire du transformateur T, tandis que deux résistances montées en triangle avec ce même primaire équilibrent les deux autres phases des stators. Le transformateur utilisé travaille dans la partie non saturée de sa caractéristique de magnétisme de telle sorte que la courbe de réponse en tension du générateur soit linéaire dans tout le domaine utilisé.



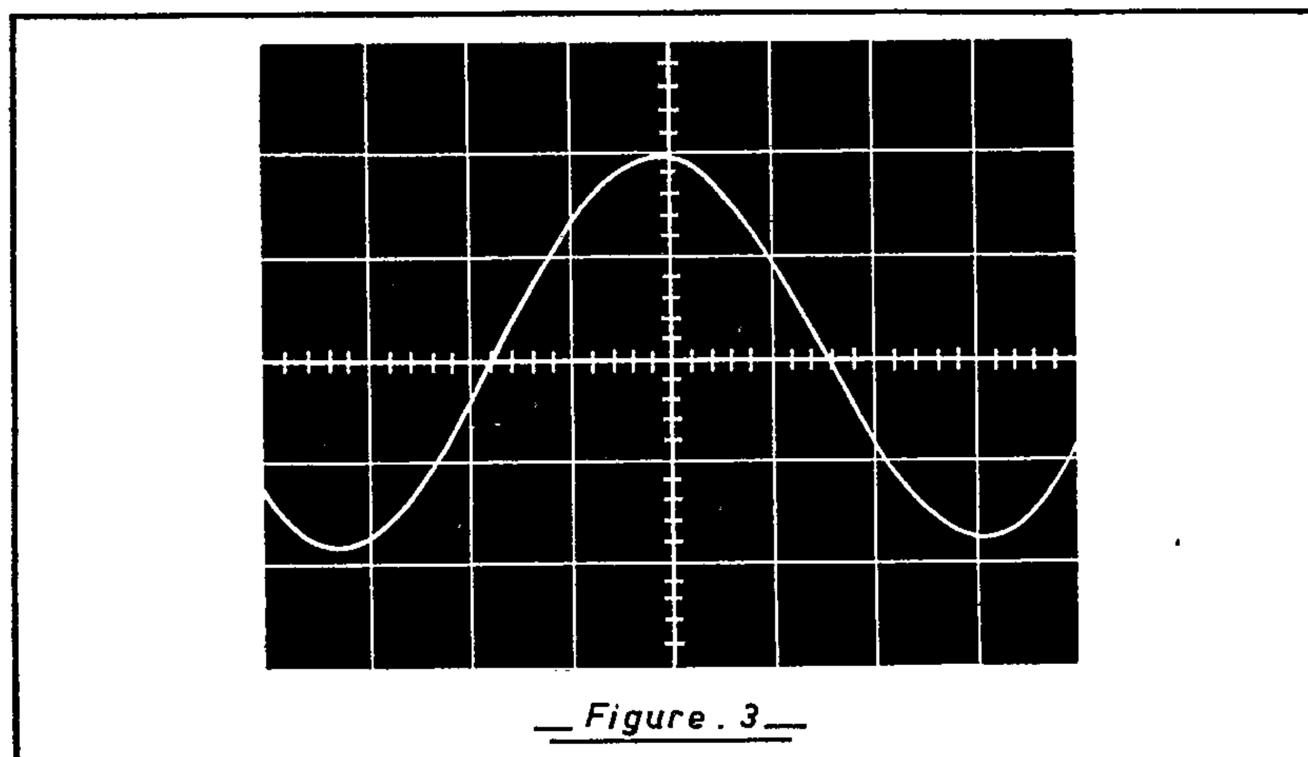
La tension secondaire est redressée par le pont P, constitué, dans notre réalisation, par des redresseurs secs à haute tension au sélénium; on obtient alors des demi-sinusoïdes positives à basse fréquence représentés sur la figure 2B.

Un inverseur mécanique I, couplé sur l'arbre des selsyns, et donc parfaitement synchronisé avec ces derniers, assure le changement de signe d'une demi-sinusoïde sur deux de telle sorte qu'à la sortie de cet appareil la tension affecte la forme donnée sur la figure 2C. Cet inverseur est constitué par quatre contacts commandés deux à deux par des cames, comme l'indique la figure 1. Il est important de remarquer que cet appareil fonctionne dans d'excellentes conditions, car, d'une part la vitesse de rotation de l'arbre d'entraînement est faible, au maximum 60 t/mn pour une fréquence de sortie de 1 Hz, et que d'autre part, la commutation s'effectue au moment où la tension est nulle.

On opère enfin un filtrage à l'aide du dispositif F de manière à éliminer l'ondulation résiduelle à 100 Hz qui provient du redressement à deux alternances de l'onde porteuse à 50 Hz. Compte tenu de la valeur minimum de l'impédance de charge du générateur, le dispositif de filtrage est du

type RC; ses éléments sont choisis de manière à éliminer au mieux toute ondulation résiduelle d'une part et à éviter d'autre part toute distorsion de l'onde à très basse fréquence.

Le prototype déjà réalisé sur le principe que nous venons de décrire



— Figure. 3 —

fournit une tension de 20 000 V crête à crête et peut débiter un courant de 0,2 mA. Le taux d'ondulation résiduelle à 100 Hz est au maximum de 0,5 % tandis que la distorsion reste inférieure à 1 %. La figure 3 ci-dessus reproduit l'enregistrement oscillographique de la tension de sortie du générateur à la fréquence de 0,2 Hz.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) P. Dupin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 319; P. Dupin, R. Lacoste et H. Martinot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1172.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoir thermoélectrique du fluorure de lithium entre* 365 *et* 605° C. Note (*) de MM. **Hubert Curien** et **Zivko Mihailovic**, transmise par M. Jean Wyart.

A l'occasion de l'étude de la conductibilité électrique et de la polarisation de monocristaux de fluorure de lithium à haute température [1], [2] nous avons constaté l'existence dans ces cristaux d'un pouvoir thermoélectrique important. Ce pouvoir thermoélectrique se manifestait pendant la mise en équilibre thermique du four, alors que la température de l'échantillon n'était pas encore homogène et stable.

Les seules mesures de pouvoir thermoélectrique dans des cristaux ioniques étant, à notre connaissance, celles de Patrick et Lawson [3] sur AgBr, nous en avons entrepris l'étude dans LiF. Le cas de LiF nous a semblé *a priori* plus favorable que celui de NaCl et KCl, à cause de sa conductibilité beaucoup plus grande. Les échantillons sont des parallélépipèdes de clivage de $6 \times 5 \times 5$ mm. Les deux faces opposées à 6 mm de distance sont revêtues de peinture à l'argent et placées au contact d'électrodes en acier inoxydable. Une des électrodes porte un enroulement électrique qui permet d'élever sa température de quelques degrés par rapport à l'autre. L'ensemble est placé dans un four permettant de réaliser une température allant jusqu'à 700° C, avec une définition de l'ordre de deux degrés. La mesure du gradient de température entre les deux électrodes est faite à l'aide d'un couple chromel-alumel. Pour éviter le court-circuit du cristal par le couple, les soudures ne sont pas placées au contact des électrodes mais seulement à leur voisinage immédiat. Nous avons comparé les mesures de gradient faites dans cette position avec des mesures faites dans le cas où les soudures sont au contact des électrodes et établi une équation de correction.

Nous avons ainsi mesuré le pouvoir thermoélectrique θ de LiF entre 365 et 605° C, pour des gradients allant de 5 à 15° C/cm. Pour chaque température nous avons constaté que, dans ce domaine, la force électromotrice recueillie aux bornes du cristal était bien proportionnelle à la différence de température entre les deux électrodes. Les résultats sont consignés sur la figure 1.

Le pouvoir thermoélectrique mesuré décroît avec la température de 4,1 à 1,3 mV/°C. Son signe est tel que le courant thermoélectrique circule dans le circuit extérieur de l'électrode froide vers l'électrode chaude.

L'origine de ce pouvoir thermoélectrique est certainement double.

— *Pouvoir thermoélectrique homogène* dû au gradient de température dans le cristal. On sait que les porteurs de charge les plus mobiles dans LiF sont les lacunes d'ions positifs. Ces lacunes se déplacent dans le sens inverse

du courant, provoquant un transport de matière dans le sens du courant dans le cristal. Le signe constaté pour le pouvoir thermoélectrique correspond donc à un transport vers l'électrode froide.

— *Pouvoir thermoélectrique inhomogène* dû aux contacts des électrodes. La nature de ces contacts varie d'ailleurs rapidement avec le temps pour des températures supérieures à 600° C, interdisant alors toute mesure

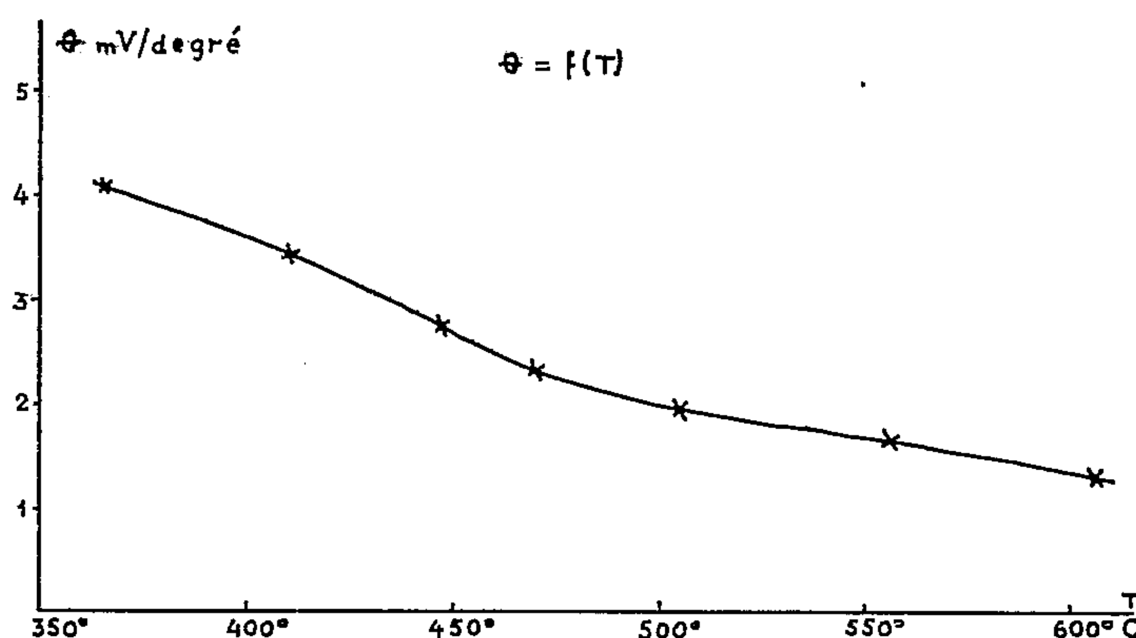


Fig. 1.
Pouvoir thermoélectrique d'un échantillon de LiF de 6 mm d'épaisseur, garni d'électrodes d'argent.

significative. Pour essayer de séparer la part de ces deux types de pouvoirs thermoélectriques, nous avons utilisé des électrodes d'autre nature (or, aluminium); aucune ne donne des mesures stables, l'état de ces électrodes évolue très rapidement.

Récemment, Howard et Lidiard [4] ont proposé une interprétation théorique quantitative du pouvoir thermoélectrique des cristaux ioniques. Si le signe et l'ordre de grandeur de nos mesures sont en accord satisfaisant avec ces conclusions, l'impossibilité dans laquelle nous sommes de séparer les contributions des parts homogène et inhomogène ne nous permet pas de calculer l'énergie de transport des lacunes.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) H. CURIEN et Z. MIHAILOVIC, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 80, 1957, p. 84.
(2) H. CURIEN et Z. MIHAILOVIC, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 794.
(3) PATRICK et LAWSON, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1492.
(4) R. E. HOWARD et A. B. LIDIARD, *Disc. Faraday Soc.*, 23, 1957, p. 113.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'emploi de chambres d'ionisation comme sources de courant.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Éric Fort**, **Robert Lacoste** et **Jean Lagasse**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Une chambre d'ionisation à électrodes parallèles, remplie d'air ou d'argon sous la pression atmosphérique, a été employée comme source de courant. Pour l'air, sa résistance interne est de $5.10^{14}\,\Omega$; elle est de $10^{15}\,\Omega$ pour l'argon. Avec une telle source de courant, on peut mesurer des résistances allant jusqu'à $10^{13}\,\Omega$.

Le problème de la mesure de résistances électriques de très grandes valeurs, soumises à de faibles gradients de potentiel ([1]), nous a conduit à réaliser un ensemble constituant une source étalon de courant, c'est-à-dire délivrant un courant connu et bien constant quelle que soit l'impé-

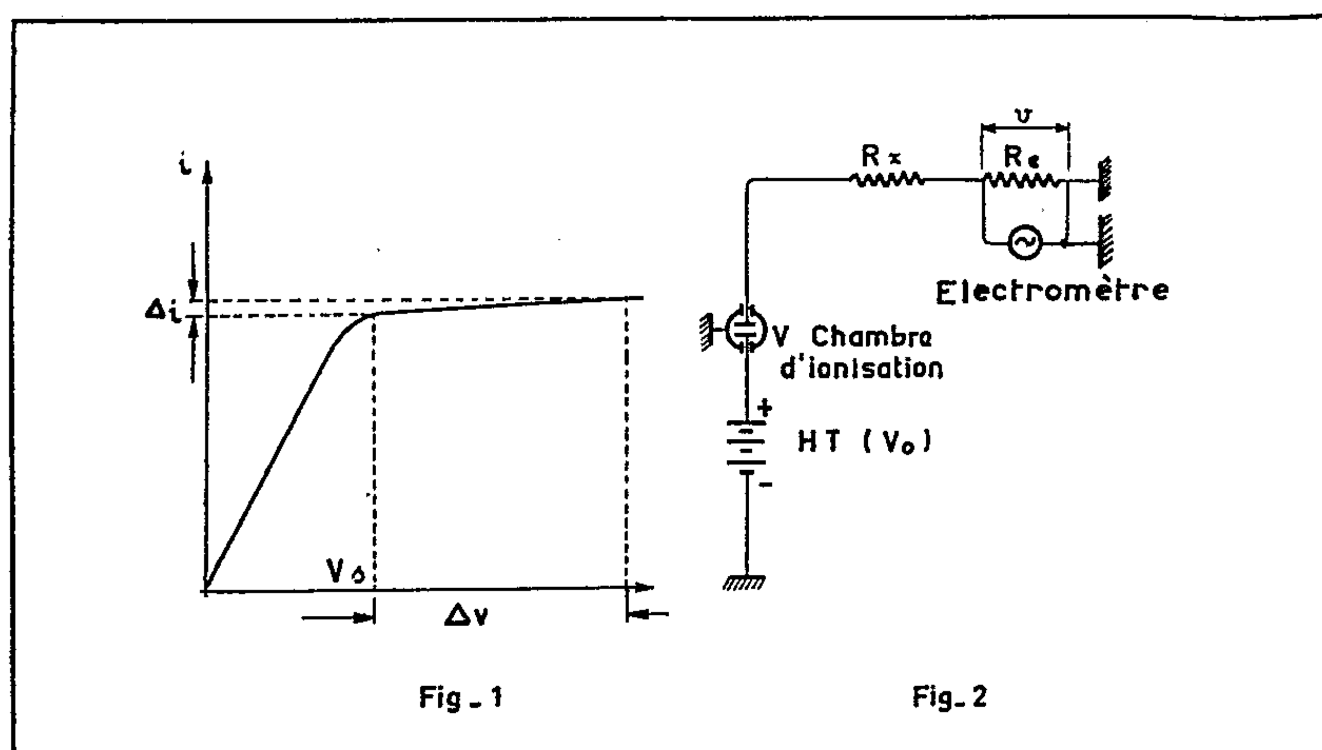


Fig. 1 Fig. 2

dance de son circuit de charge. Cette source permettra ainsi, en particulier, la mesure de résistances à partir de la détermination de la chute de tension à leurs bornes, par un dispositif électrométrique classique, méthode qui dispense de la mesure du courant, toujours délicate pour des intensités inférieures à 10^{-12} A.

A l'intérieur d'une chambre d'ionisation soumise à une irradiation constante, le courant i augmente avec la différence de potentiel V appliquée entre l'anode et la cathode, pour atteindre, au-dessus d'une tension V_s, une valeur presque constante. La courbe $i = f(V)$ présente donc une sorte de palier qui s'étend jusqu'à la tension de seuil de la région de proportionnalité ([2]). Pour une valeur de V donnée située dans cette zone, la chambre se comporte donc comme une source de courant, aux fluctuations près de la valeur de i, très faibles si l'on a la précaution d'utiliser une irradiation suffisamment intense.

En fait, le palier $i = f(V)$ présente une faible pente (*fig.* 1); la résistance interne de la chambre, $\rho = \Delta V/\Delta i$ est toujours positive; la valeur de ρ

dépend du coefficient de recombinaison ionique, c'est-à-dire du gaz de remplissage et de la pression, ainsi que de la forme des électrodes et de leur disposition.

Les électrodes sont deux disques métalliques parallèles, entourés d'une électrode de garde assurant le collectage de toutes les charges produites par les particules ionisantes. L'ensemble est contenu dans une enceinte cylindrique étanche, placée au potentiel du sol (*fig.* 2). L'irradiation constante est produite par une couche de bioxyde d'uranium déposée sur la cathode et protégée par une pellicule de collodion. La différence de potentiel V entre les électrodes est produite par une alimentation stabilisée délivrant une tension V_0 pouvant aller jusqu'à 800 V. Le courant i se déduit de la chute de tension v aux bornes de la résistance étalonnée R_e ($10^9\,\Omega$); v est donnée par un amplificateur à condensateur vibrant. Au total, la précision sur la mesure de i reste toujours supérieure à 1 %.

Au moyen du dispositif expérimental ci-dessus, nous nous sommes attachés à définir dans quelles limites la chambre d'ionisation, que nous avons décrite, pouvait être utilisée comme source de courant. Pour cela nous avons tracé la famille des caractéristiques $i = f(V_0)$ pour des valeurs croissantes de la résistance R_x, dont il suffisait d'ailleurs de connaître les ordres de grandeur.

La figure 3 résume les résultats obtenus :

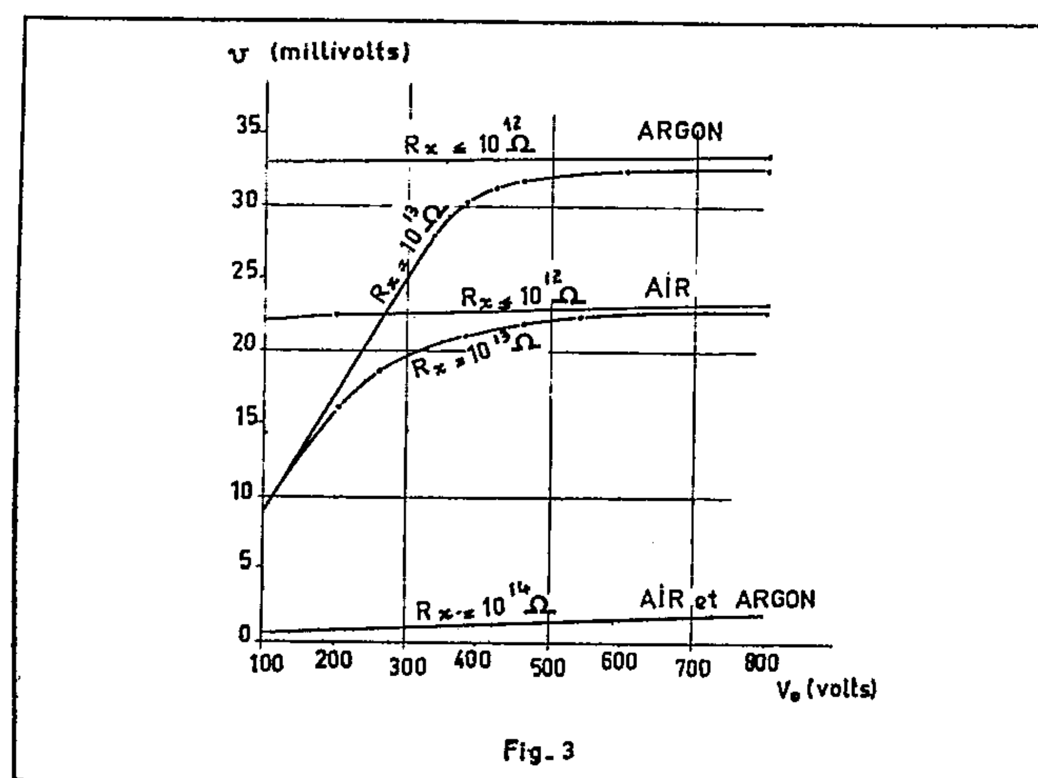


Fig. 3

a. Pour l'air, $\rho = 5.10^{14}\,\Omega$. i reste sensiblement constant jusqu'à $R_x = 10^{13}\,\Omega$, mais pour des résistances plus élevées, sa valeur tombe rapidement. C'est ainsi que pour $R_x = 10^{14}\,\Omega$, elle n'est plus que le 1/15ᵉ de sa valeur normale, qui ne serait rétablie que pour des valeurs de V_0 beaucoup trop élevées.

b. Pour l'argon, $\rho = 10^{15}\,\Omega$. Les résultats, bien qu'un peu améliorés, conduisent à une valeur limite de R_x presque identique.

Ces résultats montrent donc qu'une chambre d'ionisation peut être utilisée comme source de courant et qu'elle peut être en particulier appliquée à la mesure de résistances de valeurs d'autant plus grandes que sa résistance interne est elle-même plus élevée.

C'est ainsi que, sous sa forme actuelle, la chambre étudiée permet la mesure de résistances jusqu'à $10^{13}\ \Omega$.

Il reste donc à étendre le domaine d'application de la méthode dont nous venons de donner le principe en modifiant l'activité de la source d'irradiation et la pression du remplissage gazeux.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) R. Lacoste, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1609; 248, 1959, p. 655.

(2) D. Blanc, *Détecteurs de particules*, Masson, Paris, 1959.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation des valeurs de l'ordre en fonction du temps dans les réactions de décomposition endothermique de solides pulvérulents.* Note (*) de MM. **Pierre Barret**, **Rodolphe de Hartoulari** et **René Perret**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La progression, à vitesse uniforme, de l'interface réactionnelle à partir de la surface extérieure de l'échantillon pulvérulent peut expliquer la valeur fréquente $n = 2/3$ de l'ordre si la forme du tas est telle que les normales à l'interface initiale soient approximativement concourantes à l'intérieur du tas.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que la valeur fréquente $n = 2/3$ de l'ordre en fonction du temps, obtenue dans la décomposition endothermique de diverses substances cristallines finement divisées ne pouvait, dans la plupart des cas s'expliquer uniquement à partir de l'hypothèse de la décomposition simultanée des grains assimilés à des sphères.

L'expérience montre [2] en effet, qu'une valeur approchée de l'ordre $n = 2/3$ est souvent obtenue alors que, manifestement la réaction n'intéresse pas simultanément tous les grains de l'échantillon, mais se développe au contraire suivant un front réactionnel qui progresse de la surface extérieure du tas vers l'intérieur. Nous avons pu faire, pour le confirmer, de nombreuses observations particulièrement nettes, notamment sur des échantillons de $CuBr_2$, étant donné que la phase solide initiale est noire tandis que la phase solide finale, constituée par CuBr, est blanche.

Examinons d'abord le cas d'un tas de forme quelconque posé sur une plaque (*fig.* 1*a*). Admettons : *a*. que les vitesses de propagation du front réactionnel que nous appellerons aussi interface S soient identiques suivant les normales aux différents points de la surface géométrique initiale S_0 de l'échantillon et uniformes; *b*. que la réaction soit inhibée au contact du support plan P.

Les positions successives de l'interface S en fonction du temps définissent alors une famille de surfaces possédant des normales communes et dépendant d'un seul paramètre.

Si la surface initiale S_0 est quelconque, un tel mécanisme ne se traduira généralement pas par une valeur $n = 2/3$ de l'ordre. En effet, en supposant le tas homogène et en appelant V_0 son volume initial et V le volume restant au temps *t*, la relation

$$\frac{S_0^3}{V_0^2} = \frac{S^3}{V^2} = \text{Cte}$$

ne sera pas en général satisfaite.

Une telle relation serait vérifiée si S_0 était une surface fermée quelconque dérivant d'une sphère par déformation sans intersection et si les

surfaces S (*fig.* 1*b*) étaient homothétiques de S_0 par rapport à un point quelconque du volume V_0 limité par cette surface. Soit O le centre d'homothétie. A l'instant *t*, les points d'intersection A', B' de l'interface S avec les rayons vecteurs OA, OB, ... issus du centre d'homothétie O, seraient tels que

$$\frac{OA'}{OA} = \frac{\overline{OB'}}{OB} = \ldots = \frac{r_i}{r_{0i}} = k, \qquad \text{avec} \quad 0 \leqq k \leqq 1.$$

On peut imaginer une propagation simple de l'interface telle que la dérivée dk/dt du rapport d'homothétie par rapport au temps soit constante. Mais, par suite de l'inégalité des rayons vecteurs r_{0i}, et compte tenu de l'hypothèse $dk/dt = (1/r_{0i})(dr_i/dt) = \text{Cte} = A$, la vitesse radiale de progression de l'interface dr_i/dt aurait des valeurs différentes suivant chacun des rayons vecteurs $dr_i/dt = A\, r_{0i}$. Cette vitesse serait proportionnelle à la

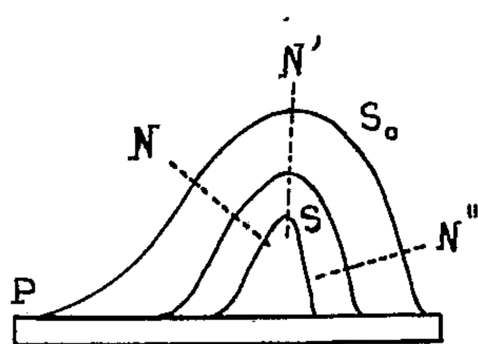


Fig. 1 *a*.

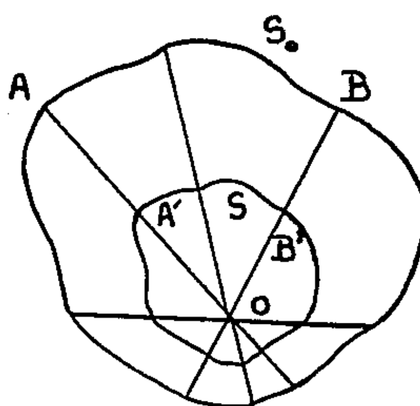


Fig. 1 *b*.

longueur du rayon vecteur correspondant. Il existe fort peu de chances pour qu'un tel mécanisme soit réalisé au point de vue chimique.

Pour concilier l'existence de l'ordre $n = 2/3$ ou d'une valeur approchée et d'une progression de l'interface avec des vitesses radiales uniformes, il paraît donc nécessaire que le tas présente une symétrie sphérique autour du centre d'homothétie.

Ainsi dans le cas initialement envisagé d'un tas posé sur une plaque et avec l'hypothèse que la réaction est inhibée au contact de la plaque, le centre d'homothétie O se trouverait nécessairement sur le plan P (*fig.* 2*a*) et l'ordre ne serait rigoureusement égal à 2/3 que si la surface S_0 était celle d'une hémisphère ayant O pour centre.

Il en serait de même si le support, au lieu d'être une plaque, était un cône (*fig.* 2*b*) en admettant encore que la réaction soit inhibée au contact de la paroi et que l'aire initiale soit réduite à la calotte sphérique découpée par le cône sur la surface de la sphère de centre O, sommet du cône.

Dans le cas d'un petit tas déposé au fond d'une nacelle hémisphérique d'assez grand diamètre, les conditions sont à peu près intermédiaires entre celles des deux cas précédents et l'ordre observé est encore approximativement égal à 2/3 (*fig.* 2 *c*).

Ainsi chaque fois que l'échantillon est disposé sous une forme telle que les normales à l'interface initiale sont approximativement concourantes à l'intérieur du tas et que rien ne fait obstacle à la libre progression de cette interface vers la région de convergence de ces normales, on peut s'attendre à observer la valeur $n = 2/3$ de l'ordre en fonction du temps, si en même temps, l'ordre n_0 en fonction des vitesses initiales tel que nous l'avons précédemment défini (3) est nul, caractérisant une réaction d'interface.

Des valeurs très différentes de 2/3 sont observées lorsque les conditions s'écartent notablement de celles que nous venons de définir. Ainsi dans le

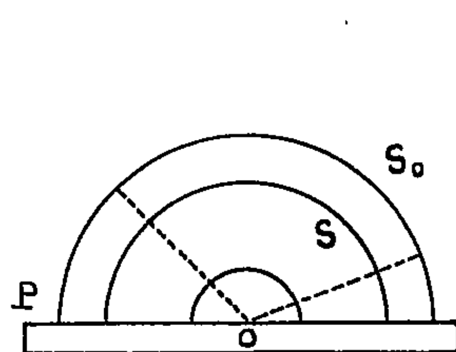


Fig. 2 *a*.

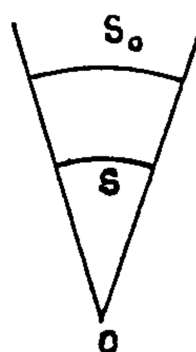


Fig. 2 *b*.

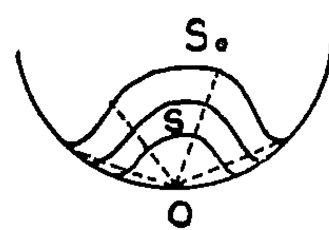


Fig. 2 *c*.

cas où la nacelle contenant la poudre est un cylindre de petit diamètre par rapport à sa hauteur, on observe une simple translation de l'interface S_0 dont l'aire demeure constante alors que le volume varie; l'ordre est dans ce cas voisin de zéro. Dans le cas d'une décomposition suivant une recombinaison partielle, l'ordre expérimental n'est plus que $n = 0{,}30$ environ lorsque le taux de recombinaison de l'échantillon initial est de 50%. Une telle valeur s'explique parfaitement dans notre théorie (4).

En conclusion, les deux hypothèses que nous avons examinées paraissent être des cas limites : celle de la décomposition simultanée des grains sphériques suppose une diffusion parfaite à l'intérieur du tas, rarement réalisée, celle de la propagation de l'interface à l'échelle du tas suppose au contraire une telle diffusion nulle. En fait, les deux mécanismes paraissent concourir à la progression d'un front réactionnel plus ou moins diffus suivant que ces deux conditions opposées sont plus ou moins réalisées et contribuer chacun pour leur part à faire tendre vers 2/3 la valeur de l'ordre en fonction du temps, dans les conditions expérimentales habituelles.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) P. Barret, R. de Hartoulari et R. Perret, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2862.

(2) P. Barret et R. Perret, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1459.

(3) P. Barret et R. Perret, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 903.

(4) P. Barret et R. de Hartoulari, Communication au 84e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1959 (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dispositif de microanalyse thermique différentielle.* Note (*) de M. **Charles Mazières**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le dispositif n'utilise que quelques dizaines de microgrammes de substance, disposés à l'intérieur même d'une soudure thermoélectrique qui sert de micro-creuset. Cette soudure et une deuxième soudure semblable, montées en opposition, sont au centre d'une enceinte métallique de dimensions réduites; l'ensemble agit sur un galvanomètre enregistreur de courte période.

Lorsqu'on cherche à réaliser un dispositif d'analyse thermique différentielle, dont le fonctionnement se rapproche le plus possible du fonctionnement « en oscillographe », la difficulté fondamentale réside dans l'impossibilité d'avoir à tout instant identité de température : 1° en tous les points de l'échantillon et 2° au niveau du détecteur, classiquement constitué par l'une des soudures thermoélectriques d'un montage en opposition.

En effet, il est clair qu'au cours d'un programme de chauffe ou de refroidissement, un gradient thermique est inévitable dans la masse de l'échantillon; il en résulte qu'il n'y a pas simultanéité de l'effet thermique éventuel, aux différents points de l'échantillon. D'autre part, lorsque dans la substance étudiée un effet thermique se manifeste, le flux de chaleur ne se transmet pas instantanément au détecteur.

Ces considérations nous ont conduit, d'abord à utiliser des échantillons de dimensions extrêmement réduites — soit de 10 à 100 μg de substance —, puis à les disposer directement au contact de la soudure détectrice, et mieux encore, au sein même de cette soudure, que nous appelons « porte-échantillon ». Celle-ci est réalisée de façon à avoir une très faible capacité calorifique.

Le dessin montre le détail du dispositif.

F est un four tubulaire à résistance, mobile sur rails verticaux (non figurés). Alimenté sous tension continûment croissante, il fournit un programme de chauffe grossièrement linéaire, mais bien reproductible et surtout sans « dents de scie ».

G_1 et G_2 sont des gaines métalliques conductrices, ménageant une enceinte E de volume réduit (0,25 cm^3 environ), où le gradient thermique est très faible. On peut très facilement réaliser dans E une atmosphère de nature déterminée, grâce à une légère surpression gazeuse en E'; les flèches indiquent le parcours des gaz.

(1), (2), (3) sont trois soudures, très rapprochées, occupant les sommets d'un triangle équilatéral horizontal. Elles ont extérieurement la forme de demi-sphérule de 4/10e à 8/10e de millimètre de diamètre selon les essais. Les soudures (1) et (2), en opposition, constituent le système diffé-

rentiel classique. La soudure (1) porte-échantillon, est creusée intérieurement de façon à constituer un microcreuset de faible capacité calorifique. La soudure (2) joue le rôle de référence. Par l'intermédiaire d'un pyromètre potentiomètre auxiliaire, la soudure (3) indique la température propre aux trois soudures.

Le système (1)-(2) est relié à un galvanomètre de période relativement courte (1,5 s environ), eu égard à sa sensibilité : le spot du galvanomètre agit sur un suiveur de spot enregistreur; on apprécie aisément 0,25 μV.

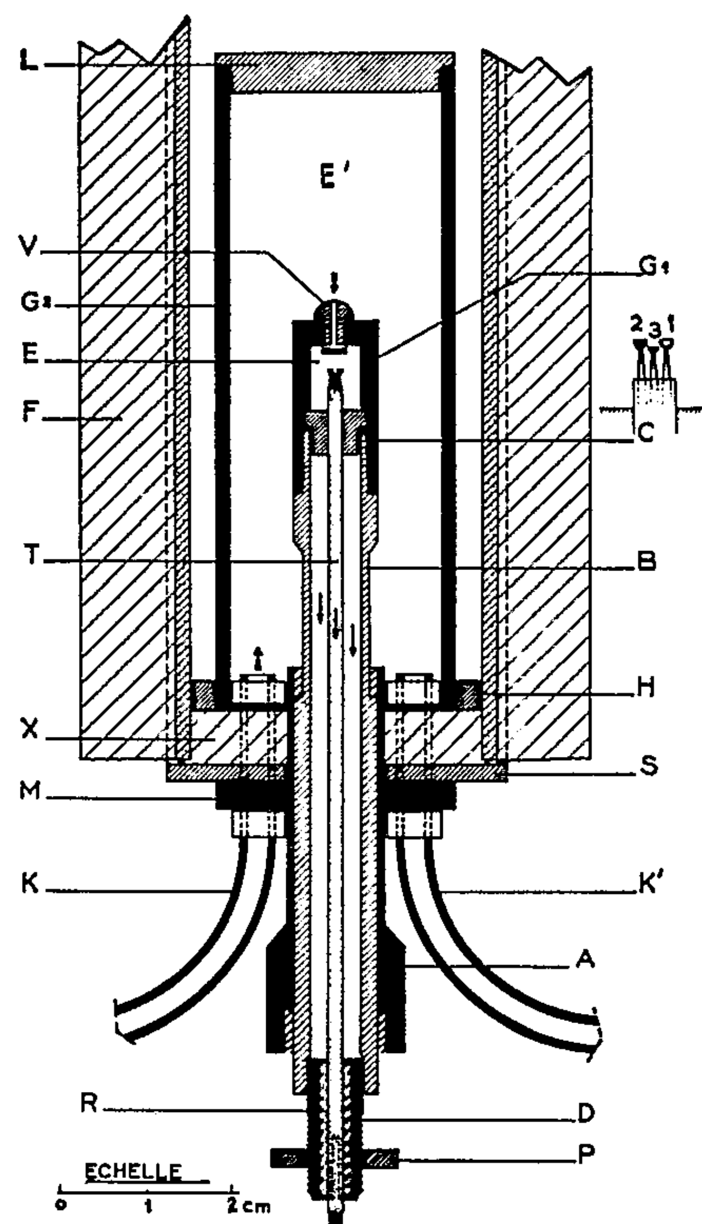


Fig. 1.

Dans nos conditions usuelles d'utilisation, 1°C d'écart entre (1) et (2) donnerait au tracé une amplitude de 20 à 30 cm.

Nous avons utilisé des couples chromel/constantan à cause de leur fort coefficient thermoélectrique et de leur bas prix; on peut évidemment envisager de leur substituer des couples de métaux précieux, par crainte d'éventuelles interactions chimiques échantillon-soudure; jusqu'ici aucun inconvénient ne semble avoir résulté de ce contact direct. Le conditionnement général (forme extérieure, situation géométrique, disposition des fils d'arrivée, etc.) est aussi « parallèle » que possible pour les soudures (1) et (2). Faute de quoi, surtout lors de chauffages ou de refroidissements rapides, on assiste à une forte « dérive » de la ligne de base du tracé — en l'absence d'effets thermiques dans l'échantillon. Jusqu'à présent, nous nous sommes limité à des températures inférieures à 600° — en atmo-

sphère d'argon —, et à des variations de température ne dépassant pas 20°C/mn.

Voici des exemples des résultats obtenus :

— Avec environ 40 μg de K NO_3, et une vitesse de chauffe de 12°C/mn, la transformation à 127° se traduit par une pointe endothermique très aiguë d'une dizaine de centimètres d'amplitude correspondant à une « température différentielle » de 3/10°C environ.

— Avec une masse encore plus faible de Na NO_3, nous pouvons suivre aisément la transformation λ, débutant vers 200° environ, progressive, et s'achevant brusquement vers 277°; le phénomène est réversible au refroidissement.

— Enfin, l'étude en cours de Na_2SO_4 anhydre montre que le dispositif jouit, comme on pouvait s'y attendre, d'un très bon « pouvoir de résolution » d'effets thermiques rapprochés, qui nous permet d'espérer d'intéressants résultats.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(*Laboratoire de Chimie générale du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

CATALYSE. — *Étude de quelques phénomènes électriques qui accompagnent les actions de surface.* Note (*) de M. **Pierre Brun**, présentée par M. Paul Pascal.

Lorsqu'une phase solide et une phase gazeuse sont en contact, il peut se produire des phénomènes allant depuis la passivité totale (cas des métaux inoxydables) jusqu'à la destruction totale de la phase solide, par la rupture des liaisons interatomiques et l'établissement de liaisons de valences entre atomes différents (cas de la combustion du carbone dans l'oxygène).

Si l'énergie d'activation des molécules du gaz n'est pas suffisante pour rompre les liaisons interatomiques du solide, ces molécules peuvent cependant capter des valences libres des atomes superficiels, en donnant avec eux des liaisons de covalences, et il se fait une réaction chimique superficielle, sans apparition d'une phase nouvelle.

Si l'énergie d'activation est plus faible encore, et si la phase solide présente des mailles et des lacunes, les molécules du gaz peuvent pénétrer dans celles-ci, en perturbant la répartition des électrons : c'est l'adsorption. Si la phase gazeuse n'est pas homogène, la vitesse des réactions possibles entre les molécules de celle-ci peut se trouver accélérée : il y a catalyse.

Nous fondant sur ces hypothèses, nous avons voulu tenter de mettre en évidence les perturbations possibles des charges électriques qui doivent se manifester à l'occasion de ces phénomènes de surfaces. Les premiers observateurs qui ont signalé l'apparition de charges à la surface des adsorbants semblent être Bort et Valentin ([1]), puis Finck et Stimson ([2]). Les auteurs qui, depuis, se sont occupés de la question, ne précisent pas toujours le signe des charges observées, et leurs observations ne concordent pas toujours. Nous avons donc voulu reprendre la question par une technique différente. Nos premières observations ont déjà été signalées ([3]); nous les avons depuis complétées et confirmées.

Nous employons pour nos mesures l'électromètre de Curie, appareil statique, qui nous permet de mettre en évidence des variations de l'ordre du millivolt et des charges de l'ordre du 10^{-5} μCb. La faible inertie de l'appareil permet de suivre rapidement les variations de l'état des surfaces métalliques étudiées.

Nous avons observé l'action des gaz et vapeurs d'hydrogène, des halogènes, de l'oxygène, de l'ozone, de l'azote, de l'ammoniac et de vapeurs organiques que nous avons fait agir sur des feuilles, des films, des fils, ou des grilles métalliques de cuivre, zinc, aluminium, argent, or, platine, palladium, etc., en faisant varier les conditions de l'expérience.

Nous avons observé ce qui suit : toutes les fois qu'il se fait une réaction superficielle, le solide se charge positivement et les potentiels observés varient de 4 à 50 mV. Lorsque l'action cesse, l'équilibre se rétablit. La formation d'un film superficiel peut n'être pas apparente, et on le met en évidence par la méthode des potentiels de Volta.

Si la surface métallique agit comme adsorbant, fixe les molécules sous forme réversible, il apparaît des charges négatives pouvant atteindre 4.10^{-5} Cb/cm^2 sous un voltage de 20 mV, phénomène qui cesse rapidement dès que l'adsorption cesse. Si la lame est « fatiguée », les voltages observés sont plus faibles; si la lame « désorbe » son gaz, son signe change. En particulier, si l'on fait agir l'ozone sur l'argent, on constate une anomalie : la charge observée est négative, observation déjà signalée par Volta qui n'avait pu l'expliquer : nous pensons que l'adsorption l'emporte sur l'oxydation.

Lorsqu'un phénomène catalytique se produit dans notre appareil, nous constatons également l'apparition de charges négatives sur nos surfaces métalliques, charges qui disparaissent dès que l'action cesse.

En particulier, nous avons oxydé systématiquement des alcools, par passage sur du platine, du cuivre, de l'argent, de l'or et du palladium. Les voltages observés ne dépassent pas 190 mV et sont les mêmes, quelle que soit la longueur de la chaîne, ce qui correspond avec l'hypothèse d'un accrochage par l'extrémité portant le (OH).

Un métal fortement lacunaire, le palladium, en présence de vapeurs d'alcools mêlées d'oxygène, à la température ambiante, présente une charge de 5 mV positive, ce qui doit correspondre à une « désorption »; si l'on élève la température, le signe de la lame change : à 200° C, il y a catalyse et la lame présente un potentiel de (— 50 mV). Au-dessus de 200° C, l'action catalytique cesse et la lame se décharge. Ces variations que nous avons observées concordent avec les observations de Michel [4] qui a établi que, de 0 à 200° C, le réseau du palladium se dilate; de 200° à 300° C il se contracte; à 300° C il est revenu à son état primitif; au-dessus il est plus serré.

Si nous oxydons le toluène par passage sur le même métal, la charge observée passe de (+ 800 mV) à froid, à (— 800 mV) à 200° C.

En conclusion, nous pensons que nos mesures ont apporté une confirmation aux hypothèses proposées par divers chercheurs, suivant lesquelles les réactions superficielles auraient pour résultat le blocage d'électrons libres des atomes de la couche superficielle, donc l'augmentation en valeur algébrique de la charge de la phase. L'adsorption, ou la catalyse, se manifestant par le même phénomène, déplacement des charges négatives dans la phase solide, il est probable que ces deux phénomènes sont liés et que l'accélération des réactions dans la phase gazeuse serait précédée par une

adsorption de l'un ou de l'autre des constituants de la phase gazeuse, par les mailles du réseau cristallin, puis par une activation de ce constituant.

Dans un Mémoire ultérieur, nous donnerons des détails sur nos observations.

(*) Séance du 20 mai 1959.

([1]) BORT et VALENTIN, *Phil. Trans.*, 26, 1906, p. 62.
([2]) FINCK et STIMSON, *Proc. Roy. Soc.*, 144, 1924, p. 235.
([3]) P. BRUN, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1037.
([4]) MICHEL, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 551.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Empoisonnement et activation des électrodes de platine et d'or dans des solutions de quinhydrone.* Note de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude d'électrodes inertes de platine et d'or est souvent gênée par des phénomènes d'empoisonnement. Une polarisation anodique de 0,8 V permet d'éliminer l'effet d'empoisonnement dans les solutions de quinhydrone. L'extrapolation, au temps zéro, de la tension à courant constant, enregistrée immédiatement après l'activation, conduit à des valeurs limites pouvant caractériser les différents métaux.

De nombreuses recherches cinétiques sur les phénomènes d'électrode dans les solutions d'oxydoréduction ont déjà été effectuées [(1) à (4)]. L'interprétation des résultats obtenus a permis de déterminer le mécanisme de ces réactions et de préciser la nature des corps réagissants. C'est entre le métal de l'électrode et ces corps, dits actifs, qu'a lieu le transfert d'électrons.

Mais le transfert des charges, aussi essentiel qu'il soit pour une réaction d'électrode, n'est pas toujours le phénomène prépondérant. La surtension de transfert est souvent petite à côté de la surtension de diffusion. Il est donc normal que, dans une étude visant la détermination des paramètres cinétiques relatifs au transfert, on ait intérêt à choisir les conditions expérimentales de façon à diminuer l'importance de la diffusion.

L'agitation de la solution est un facteur permettant de réduire considérablement la surtension de diffusion. Dans ce travail, exécuté dans une cellule à champ uniforme (5), une puissante agitation a été assurée par la rotation des électrodes.

Parmi les différents systèmes oxydoréducteurs connus, les solutions de quinhydrone se caractérisent par un rapport de la surtension de diffusion à la surtension de transfert particulièrement faible. Mais, en revanche, les phénomènes d'empoisonnement des électrodes rendent délicat l'emploi de ces solutions.

Dans une étude antérieure (1), nous avons utilisé des électrodes stabilisées par un séjour prolongé dans les solutions examinées. La reproductibilité des mesures n'était toutefois pas très bonne car l'état de surface, correspondant à l'équilibre d'adsorption, dépendait de la quantité d'impuretés présentes et cette dernière échappait à notre contrôle.

Afin de surmonter les difficultés résultant de l'empoisonnement, nous nous sommes proposé de produire sur les électrodes étudiées l'état d'activité maximale correspondant à une surface parfaitement débarrassée de toute impureté adsorbée. Cette activité maximale, qui ne dépend plus des matières adsorbées à l'électrode, constitue une caractéristique intrinsèque du métal. Elle permet une comparaison, dans des conditions optima, des métaux du point de vue de leur surtension, toutes choses égales par ailleurs.

Les solutions employées étaient préparées dans SO_4H_2 1 N, préalablement saturé d'azote, à partir de la quinhydrone pure commerciale. Malgré les précautions prises pour procéder à l'abri de l'oxygène, ces solutions contenaient toujours des traces d'un produit d'altération fortement coloré. L'effet d'empoisonnement de ce colorant a pu être mis en évidence dans une expérience dont les résultats sont visibles sur la figure.

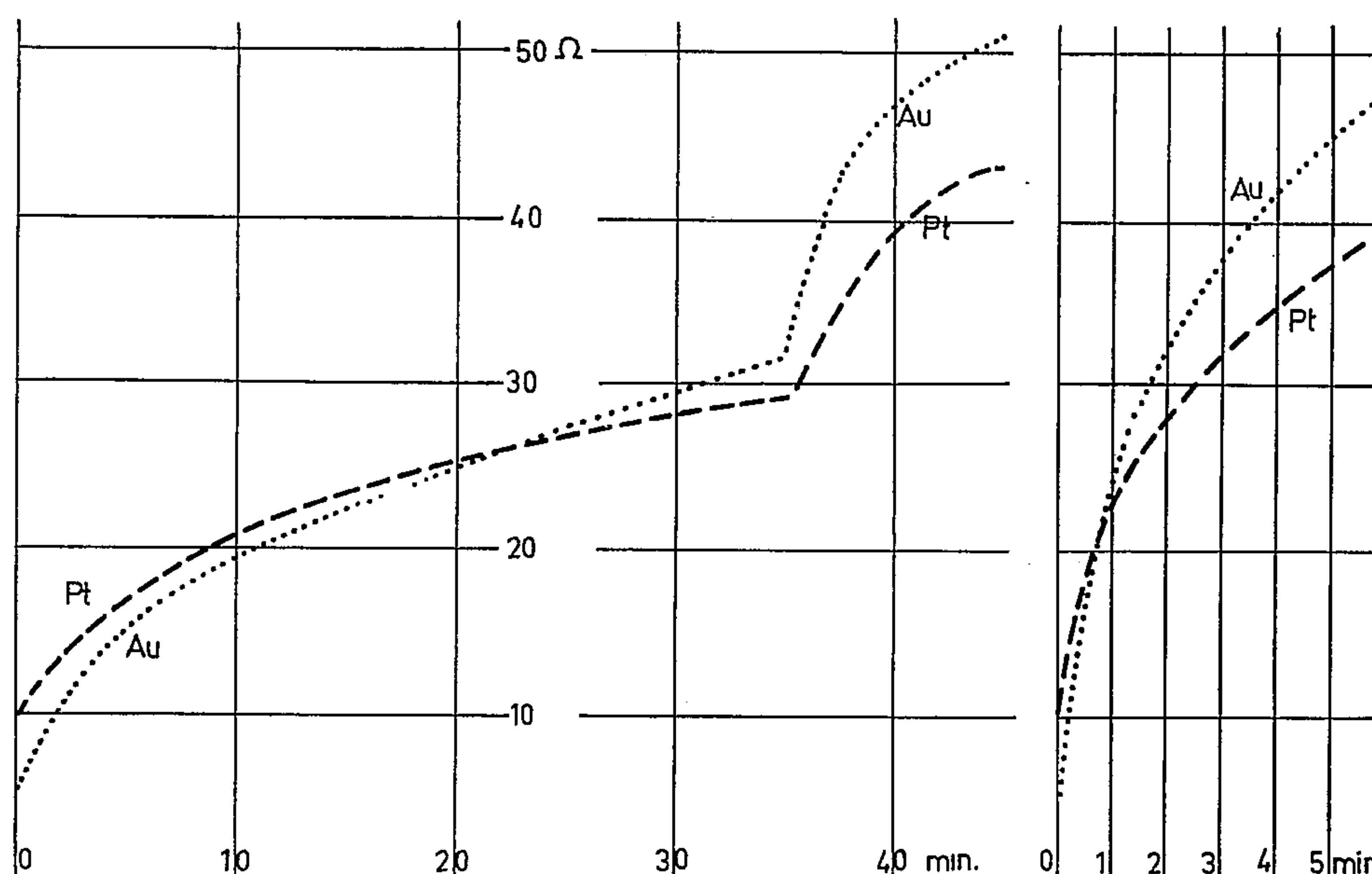


Fig. 1.

Évolution de la tension correspondant à un courant de 10 μA dans une solution de quinhydrone 0,02 N (SO_4H_2 1 N) à 25° C après l'activation des électrodes à + 0,8 V.

----- électrode de platine; ..... électrode d'or.

Dans une solution de quinhydrone 0,02 N (1,09 g/l), soigneusement désoxygénée à 25° C, les deux électrodes, d'or et de platine, tournant à 700 t/mn, sont activées par une polarisation anodique de 0,8 V par rapport au potentiel d'équilibre. La tension ayant été coupée, on commence aussitôt l'enregistrement de la différence de potentiel entre les deux électrodes avec un courant de 10 μA appliqué alternativement sur chacune d'elles, ces mesures étant complétées périodiquement par celles de la tension à courant nul. On constate que les faibles surtensions observées initialement sur les électrodes activées augmentent progressivement, le phénomène étant plus rapide sur l'or que sur le platine.

Lorsqu'un certain équilibre d'empoisonnement est atteint, on introduit dans la cellule, à l'abri de l'air, une petite quantité d'une solution vieillie de quinhydrone, fortement colorée. La modification de concentration est insignifiante puisque nous n'ajoutons que quelques millilitres de solution vieillie aux 175 ml contenus initialement dans la cellule. Ceci est confirmé

par le fait que le potentiel d'oxydoréduction et les courants limites de diffusion ne varient pratiquement pas après cette addition.

Au contraire, la résistance de polarisation des électrodes subit, dans ces conditions, une brusque augmentation. Le point de discontinuité des courbes enregistrées correspond précisément à l'addition de la solution vieillie. Ce résultat prouve nettement que, dans les solutions de quinhydrone, c'est la substance colorée provenant de leur altération qui est responsable de l'empoisonnement des électrodes.

Si l'on active à nouveau les électrodes en leur faisant subir le même traitement électrolytique que précédemment, on obtient encore des courbes analogues à celles enregistrées au début de l'expérience, bien que la vitesse d'empoisonnement soit devenue beaucoup plus grande. On remarque, dans les deux cas, l'intersection de la courbe du platine avec celle de l'or, indiquant que l'adsorption est plus rapide sur ce dernier métal. Par ailleurs, en extrapolant au temps zéro les courbes enregistrées pendant les deux phases de l'expérience, on obtient des valeurs reproductibles pour un même métal, nettement plus élevées pour le platine que pour l'or. Dans nos conditions expérimentales, la résistance minimale de surtension à l'équilibre a été trouvée égale à $10\ \Omega$ pour le platine et à $5\ \Omega$ pour l'or, ces résultats ayant été reproduits dans un grand nombre d'expériences.

Les résultats obtenus nous montrent que le traitement utilisé permet d'activer les électrodes d'une manière reproductible et de calculer des valeurs de résistance interfaciale pouvant caractériser les différents métaux. Cependant, si le procédé d'extrapolation employé permet, en principe, d'éliminer l'effet du poison, les résultats obtenus sont d'autant moins précis que la pente des courbes enregistrées, qui est une fonction croissante de la concentration du poison, est grande.

(1) E. LEWARTOWICZ, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 557, 564 et 573; 51, 1954, p. 267.

(2) K. J. VETTER, *Z. Physik. Chem.*, 194, 1950, p. 199 et 284; 195, 1950, p. 270 et 337 (avec G. MANECKE); 196, 1951, p. 360; 199, 1952, p. 22 et 285; *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 797; 59, 1955, p. 596; 61, 1957, p. 135 (avec J. BARDELEBEN).

(3) H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 54, 1950, p. 362 et 366; 55, 1951, p. 98.

(4) G. FEUILLADE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 620 et 669.

(5) E. LEWARTOWICZ, *C. R. 9e Réunion du C.I.T.C.E.*, Butterworth Sc. Publ., London, 1959.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la corrosion sous tension des aciers austénitiques du type* 18/8. Note de M. **Joseph Hochmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreux travaux ont été publiés ces dernières années au sujet de la corrosion sous tension des aciers inoxydables austénitiques dérivant du type 18/8 et des hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène. Aucun procédé métallurgique qui permette d'éviter cette corrosion n'a pu être trouvé; seule, la protection cathodique préconisée par Hoar et Hines (1) est susceptible de certains succès.

En examinant l'influence de l'état de surface sur la sensibilité à la corrosion sous tension, nous avons observé qu'un sablage fin produisait un effet très marqué et qu'il pouvait ainsi constituer un remède efficace contre cette attaque.

Nos essais ont été faits dans les conditions suivantes :

Des plaquettes en acier inoxydable 18/8 de composition suivante : carbone, 0,035 %; silicium, 0,34 %; manganèse, 0,36 %; chrome, 17,2 %; nickel, 9,9 % ont été découpées dans une tôle de 4 mm et traitées à 1150° avec un refroidissement à l'air.

Quatre états de surface furent étudiés :

a. état décapé dans un mélange contenant 20 % d'acide nitrique à 40° Bé, 10 % d'acide fluorhydrique concentré et 70 % d'eau; température ambiante;

b. état poli mat (préparation de surface par un meulage fin, finissage au papier 00000);

c. état poli spéculaire (finissage avec une pâte grasse à base d'alumine).

d. état sablé. L'abrasif employé pour le sablage était constitué par de la quartzite dont la granulométrie était la suivante :

50 % de grains d'un diamètre compris entre 400 et 700 μ;

20 % de grains d'un diamètre compris entre 150 et 400 μ;

30 % de grains dont le diamètre était inférieur à 150 μ.

Le jet de sable était envoyé sous une pression de 5 kg/cm². La distance entre la buse et les échantillons sablés était de 40 cm. Durée du sablage : 30 s.

Les éprouvettes ont été mises sous tension à l'aide d'un dispositif schématisé dans la figure 1. Elles ont subi un essai de corrosion dans une solution bouillante contenant 42 % de chlorure de magnésium, solution couramment employée pour l'étude de la corrosion sous tension des aciers inoxydables austénitiques.

Les résultats obtenus étaient les suivants :

Tous les échantillons qui ont subi un décapage ou un polissage, ont cassé au bout d'un temps variant entre 2 et 24 h.

Les éprouvettes sablées n'ont subi aucune fissuration après 150 h, durée maximale des essais. Une étude plus poussée est nécessaire pour

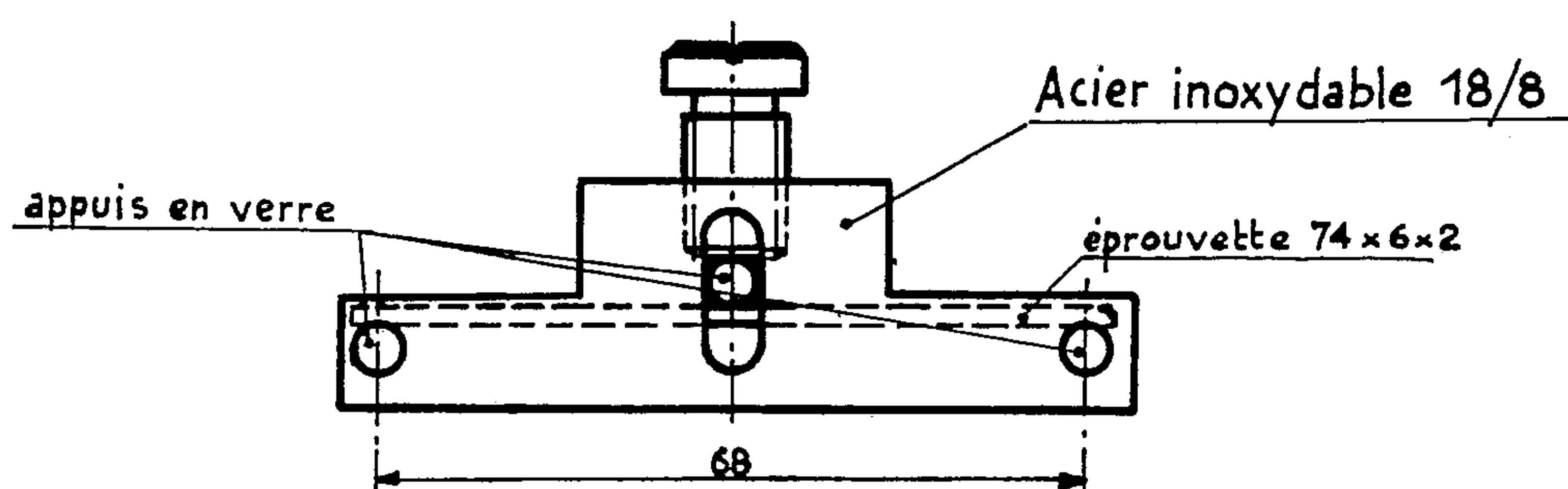


Fig. 1. — Dispositif de mise sous tension par flexion.

expliquer l'action du sablage sur la résistance à la corrosion sous tension des aciers inoxydables austénitiques. Deux hypothèses sont actuellement envisagées :

Comme dans le cas du grenaillage des aciers de construction, le sablage des aciers inoxydables 18/8 agirait par le fait qu'il provoque à la surface une contrainte par compression qui s'oppose à la sollicitation due à la tension; le sablage des aciers 18/8 peut également agir par l'effet d'un écrouissage ayant pour effet la transformation de l'austénite, phase métastable, et la formation d'une couche superficielle de solution solide α qui ne serait pas susceptible à la corrosion sous tension dans le milieu étudié.

(1) *J. Iron Steel Inst.*, 182, février 1956, p. 124-143.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Écarts à la théorie des films interfaciaux dans une rectification.* Note (*) de M. **Louis Kaiser**, transmise par M. Paul Pascal.

On présente un procédé de détermination de la loi empirique de variation des écarts à la théorie des films interfaciaux en fonction du régime d'écoulement des phases en présence.

Dans la rectification les résultats expérimentaux présentent des écarts à la théorie des films interfaciaux [1].

Introduisons le quotient γ du nombre d'unités de transfert expérimental N par le nombre d'unités de transfert N^0 que donne la rectification quand la théorie des films est vérifiée. Le terme γ représente bien l'écart à la théorie des films. Considérons les hauteurs H^0 et H de l'unité de transfert qui correspondent respectivement à N^0 et N. On a évidemment, pour une colonne donnée

$$\gamma = \frac{H^0}{H}.$$

Suivant la théorie des films, si $\mathcal{R}_G$ est le nombre de Reynolds de la phase gazeuse, H^0 prend la forme $k\mathcal{R}_G (k = \text{Cte})$ relativement bien vérifiée par les données expérimentales dans le domaine laminaire d'écoulement.

Dans ce domaine nos résultats expérimentaux conduisent, pour le système 1.2-dichloréthane-toluène, à partir de $\mathcal{R}_G = 1000$, à l'expression réelle

$$H = 54,7.10^{-3}\mathcal{R}_G^{0,89}.$$

Admettons que nos résultats ne divergent de façon sensible des valeurs théoriques qu'à partir de $\mathcal{R}_G = 1000$. Nous aurons encore, à ce régime, égalité entre notre expression empirique et l'expression théorique.

Ceci conduit à adopter, pour le système et le tube vide de rectification envisagés ici, l'expression suivante conforme à la théorie des films :

$$H^0 = 26.10^{-3}\mathcal{R}_G.$$

L'expression précédente de H^0 et nos données expérimentales de H relatives à diverses valeurs de $\mathcal{R}_G$ permettent le calcul de la fonction γ. D'où le tableau suivant, relatif à une composition moyenne de rectification de 0,65 en fraction molaire de 1.2-dichloréthane.

D'où la courbe représentant la variation des écarts γ à la théorie des films, qui présente l'allure d'une hyperbole.

L'analyse de la courbe montre que l'existence d'expressions de la hauteur de l'unité de transfert [2] distinctes, suivant que l'écoulement est laminaire

ou turbulent; cette discontinuité s'explique ici par la variation continue des écarts à la théorie des films. Les domaines extrêmes d'écoulement sont liés au domaine de transition par une fonction unique γ.

On peut conserver la structure formelle de la théorie des films si l'on remplace H par le produit γH. Notre fonction γ joue le même rôle que le coefficient d'activité dans la thermodynamique des mélanges en phase fluide.

$\mathcal{R}_G$......	1070.	1145.	1150.	1160.	1200.	1235.	1360.	1377.	1480.
H°......	27,8	29,8	29,9	30,2	31,2	32,1	34,6	35,6	38,4
H......	31,7	31,0	29,2	31,6	27,0	31,4	34,4	32,0	36,8
γ.......	0,88	0,96	1,02	0,95	1,15	1,02	1,01	1,11	1,04
$\mathcal{R}_G$......	1530.	1740.	1740.	1819.	2030.	2058.	2200.	3179.	3300.
H°......	39,8	45,2	45,2	49,1	52,7	53,5	57,1	82,5	86,0
H......	39,0	43,2	41,2	43,8	42,7	46,1	46,7	53,5	55,6
γ.......	1,02	1,05	1,10	1,12	1,23	1,16	1,22	1,54	1,54
$\mathcal{R}_G$......	3500.	3780.	4448.	4790.	5208.	6549.	6875.	7050.	7375.
H°......	91,0	98,5	115,5	124,3	135,0	170,0	178,0	183,0	192
H......	59,4	58,4	60,5	61,5	60,5	66,1	65,0	67,4	67,4
γ.......	1,53	1,68	1,91	2,01	2,16	2,58	2,74	2,72	2,85
$\mathcal{R}_G$......	7950.	8100.	8600.	8800.	9000.	9310.			
H°......	207	211	224	229	234	242	-	-	-
H......	70,0	16,4	68,6	68,6	70,0	70,0	-	-	-
γ.......	2,96	3,10	3,26	3,34	3,34	3,46	-	-	-

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) W. K. Lewis et W. G. Whitman, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1924, p. 1215.

(2) L. Kaiser, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2873.

(*Laboratoire de Chimie*
de l'École Centrale des Arts et Manufactures
1, *rue Montgolfier, Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du toluène deutérié* $C_6H_5CD_3$ *spectroscopiquement pur.* Note (*) de MM. **Jacques Valade, Raymond Calas, Nelson Fuson** et Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble des vibrations du groupement méthyle ([1]), ([2]) nous avons été amenés à entreprendre la synthèse du toluène $C_6H_5CD_3$ isotopiquement pur ([3]). La préparation de ce dérivé avait déjà été réalisée par réduction du trichloro-7.7'.7" toluène par le zinc et CH_3COOD ([4]) en vue d'une étude spectrographique ([5]).

Nous avons effectué cette synthèse à partir du benzène monohalogéné et d'un halogénure de méthyle lourd $X\,CD_3$. Le choix de l'halogénure de méthyle deutérié s'est porté sur le bromure. Ce composé a déjà été décrit et sa préparation longue et difficile permet d'obtenir un dérivé isotopiquement pur ([6]). Cette préparation a été réalisée suivant la technique de L. C. Leitch.

Le sous-oxyde de carbone C_3O_2 obtenu par décarboxylation de l'anhydride diacétyl-tartrique est hydrolysé par D_2O. L'acide malonique $D_2C(COOD)_2$, décarboxylé par la chaleur, conduit à $D_3C\,COOD$. Toutes ces opérations sont réalisées à l'abri de l'humidité atmosphérique.

L'acétate d'argent $D_3C\,COO\,Ag$, précipité à partir du précédent, est traité par le brome en solution dans CCl_4 d'après la technique de Hunsdiecker ([7]). Le bromure de méthyle deutérié est condensé et se forme avec un rendement de l'ordre de 80 %.

La difficulté de sa préparation excluait l'utilisation de ce réactif en excès, aussi avons-nous orienté la manipulation dans le sens de son utilisation totale : le toluène est obtenu par réaction de ce dérivé avec un grand excès de phényllithium à l'autoclave.

Le double de la quantité théorique de phényllithium est transvasé sous atmosphère d'azote sec dans un autoclave refroidi à — 80°. On ajoute rapidement $Br\,CD_3$ à la même température. Après fermeture de l'autoclave, ce dernier est ramené lentement à température ambiante, avec agitation, puis maintenu à 100° pendant 10 h. Après refroidissement, le contenu de l'autoclave est hydrolysé et extrait à l'éther à la façon habituelle.

Après élimination de l'éther, une première distillation conduit à du $C_6H_5CD_3$ encore souillé de 10 % du benzène provenant de l'hydrolyse du phényllithium en excès. Deux nouveaux fractionnements au moyen d'une colonne comportant 40 plateaux théoriques permettent d'isoler un composé bouillant à 108° sous pression normale, correspondant au

toluène $C_6H_5CD_3$ à 99,5 % au moins de pureté. Ces dosages et le contrôle de la pureté des différents intermédiaires ont été réalisés par spectrométrie infrarouge à tous les stades de la synthèse.

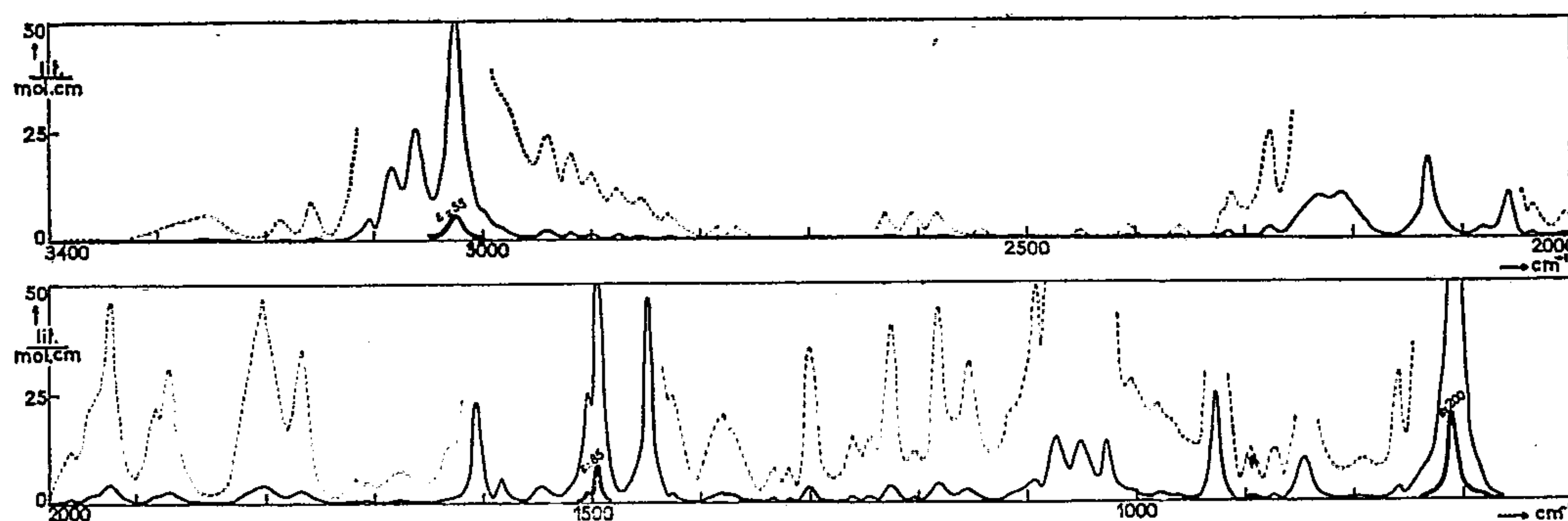


Fig. 1.

Spectre infrarouge du toluène $C_6H_5CD_3$ liquide
(coefficient d'extinction ε par rapport au nombre d'onde ν).
Le trait pointillé correspond aux ordonnées agrandies 10 fois;
le trait épais (3 000 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 700 cm⁻¹) aux ordonnées réduites 10 fois.

Le spectre infrarouge complet est représenté ci-dessus. L'étude spectrométrique détaillée sera publiée ultérieurement. Nous noterons seulement ici qu'elle permet d'affirmer que l'échantillon utilisé par les auteurs précédents contenait des impuretés ([8]), ce qui entraîne à réviser certaines attributions.

(*) Séance du 20 mai 1959.

([1]) J. Deschamps, M. T. Forel, N. Fuson et M.-L. Josien, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 88.

([2]) N. Fuson, M.-L. Josien, J. Deschamps, C. Garrigou-Lagrange et M. T. Forel, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 93.

([3]) R. Calas, Mlle M.-L. Josien, N. Fuson, M. Paty, Mme A.-J. Valade et J. Valade, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 918.

([4]) R. Renaud et L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 98.

([5]) J. K. Wilmshurst et H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 911.

([6]) B. Nolin et L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.*, 31, 1953, p. 153.

([7]) H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker et E. Vogt, U. S. P. nº 2.176.181, 1939.

([8]) Un nouvel échantillon préparé par réduction du trichloro-7.7'.7'' toluène que M. Leitch a bien voulu nous confier, s'est révélé identique à celui préparé par notre méthode.

(*Centre de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tabersonine; alcaloïde de l'*Amsonia Tabernæmontana *Walt.* Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot**, **Jean Le Men** et Mlle **Christiane Fan**, présentée par M. Marcel Delépine.

La tabersonine, alcaloïde de l'*Amsonia Tabernæmontana*, répond vraisemblablement à la formule $C_{20}H_{24}O_2N_2$, elle conduit par réduction au moyen de $LiAlH_4$ à un alcool : le tabersonol dont le dérivé diacétylé a été préparé.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que les graines de l'*Amsonia Tabernæmontana* Walt. (Apocynacées) renferment un alcaloïde : la *tabersonine*, isolé sous forme de chlorhydrate. Les résultats analytiques laissent le choix entre deux formules : $C_{20}H_{24}O_2N_2$, HCl ou $C_{20}H_{26}O_2N_2$, HCl.

La tabersonine base qui n'a pu, jusqu'ici, être obtenue à l'état cristallisé, comporte un groupement méthoxyl et sans doute un C—CH_3 (respectivement calculé %, 8,55 et 4,13; trouvé %, 8,54 et 2,56).

Par hydrogénation catalytique en présence de platine préparé selon Adams, elle fixe sensiblement une molécule d'hydrogène et le dérivé dihydrogéné formé présente un spectre ultraviolet de même type que celui de la tabersonine : maximum λ 230 mμ, log ε 4,05; λ 295 mμ, log ε 3,99; λ 328 mμ, log ε 4,17 [2], montrant ainsi que la double liaison hydrogénable ne fait pas partie intégrante du chromophore.

Bien que le spectre infrarouge du chlorhydrate de tabersonine comporte une bande NH ou OH à 2,95 μ, cet alcaloïde ne donne pas de dérivé acétylé. A 4 μ on relève la bande $\equiv NH^+$. La large bande intense à 6,02 μ pourrait correspondre, soit à la fonction carbonyle d'une fonction ester α-β conjuguée, comme nous l'avions indiqué, soit à une double liaison $(R_1)(R_2)C{=}C(R_3)(R_4)$, entièrement substituée.

La bande d'insaturation à 6,2 μ est corroborée par la présence de la bande à 13,5 μ du noyau aromatique bisubstitué.

En fait, la tabersonine n'est pas saponifiée par chauffage durant 2 h avec une solution de potasse alcoolique normale.

Par réduction au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium au sein du dioxane, la tabersonine conduit à un produit cristallisé : F 186° (bloc), $[\alpha]_D$ + 81°,5 (éthanol, c = 0,135), $C_{19}H_{26}ON_2$, calculé %, C 76,47; H 8,78; O 5,36; N 9,36; trouvé %, C 76,72; H 8,75; O 5,51; N 9,11. Ce produit qui ne renferme pas de groupement méthoxyl et se présente comme un alcool, est désigné sous le nom de *tabersonol*. Son spectre infrarouge ne comporte pas de bande à 6,02 μ, mais présente, par contre, une forte bande d'absorption à 3,03 μ. Le spectre ultraviolet du tabersonol ne comporte plus que deux maximums situés à λ 245 mμ, log ε 3,84 et λ 300 mμ, log ε 3,5 et correspond à l'absorption du chromophore dihydro-indole. Il s'avère donc

que le groupement fonctionnel, modifié par la réduction au moyen de $LiAlH_4$, intervenait dans le chromophore de la tabersonine.

Par chauffage avec l'anhydride acétique, le tabersonol fournit un dérivé diacétylé F 196°, $C_{23}H_{30}O_3N_2$, calculé %, C 72,22; H 7,91; N 7,32; trouvé %, C 72,9; H 7,7; N 7,2. Le spectre infrarouge de ce dérivé diacétylé comporte deux bandes carbonyle : une bande ester à 5,8 μ et une bande intense à 6,02 μ qui peut correspondre à un groupement amide dialcoylé; à 8,1 μ on note au surplus la bande ester acétique d'alcool et corrélativement la disparition de la bande (OH) à 3,1 μ, présente dans le tabersonol.

Le spectre ultraviolet de ce dérivé diacétylé caractérisé par un maximum à λ 250 mμ, log ε 4,07 et un épaulement à λ 280 mμ, log ε 3,48 est analogue à celui de la strychnine, ce qui conduit à admettre la présence d'un chromophore N-acétyl-dihydro-indole dans cette molécule.

Il est évident, dès lors, que l'un des groupements acétyl du diacétyltabersonol est fixé sur la fonction alcool apparue au cours de la réduction, l'autre groupement acétyl étant fixé sur l'atome d'azote indolinique.

L'ensemble de ces résultats conduit à penser que la tabersonine est un alcaloïde comportant un bicycle dihydro-indole à NH libre et conjugué à un groupement fonctionnel insaturé, porteur d'un méthoxyl et générateur d'une fonction alcool par réduction au moyen de $LiAlH_4$. Le second atome d'azote de la molécule est tertiaire.

Comme nous l'avions déjà fait remarquer en 1954, Sir Robert Robinson, avec A. F. Thomas en 1955 [3], puis avec K. Aghoramurthy en 1957 [4], souligne les grandes analogies spectrales existant entre la tabersonine et l'échitamidine (*Alstonia*), l'akuammicine, la pseudoakuammicine (*Picralima*), alcaloïdes auxquels il faut ajouter la lancéine (*Catharanthus*) [5] et la callichiline (*Callichilia*) [6].

Une structure analogue à celle proposée par les auteurs précités pour l'akuammicine nous sert actuellement d'hypothèse de travail.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) M.-M. Janot, H. Pourrat et J. Le Men, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 707.

(2) Du fait d'une erreur typographique, la valeur erronée 3,17 avait été indiquée dans la première publication.

(3) R. Robinson et A. F. Thomas, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 2049.

(4) K. Aghoramurthy et R. Robinson, *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 172.

(5) M.-M. Janot, J. Le Men et Y. Gabbai, *Ann. Pharm. franç.*, 15, 1957, p. 474.

(6) R. Goutarel, A. Rassat, M. Plat et J. Poisson, *Bull. Soc. chim.*, 1959 (sous presse).

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions nucléophiles sur l'α-cyanostyrène.* Note (*) de MM. **Rémi Longeray** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition des cétones aliphatiques à groupement méthylène actif sur l'α-cyanostyrène, conduit par réaction de Michael à des cétones à fonction nitrile qu'on prépare également par action du cyanure de benzyle sur les cétones α-éthyléniques ou sur les cétols correspondants. La structure des produits d'addition a été établie.

A la suite d'une étude sur l'α-cyanostyrène ou atroponitrile ([1]), nous avons fait réagir sur ce composé un certain nombre de cétones saturées dans le but d'atteindre des cétones aromatiques (I) susceptibles d'être cyclisées ultérieurement; cette Note résume les résultats obtenus avec les cétones aliphatiques.

La réactivité de l'α-cyanostyrène provient des positions occupées par les groupements phényle et nitrile, cette dernière fonction favorisant par son effet mésomère négatif les additions nucléophiles sur la liaison vinylique.

Action des cétones aliphatiques sur l'α-cyanostyrène. — On fait réagir 1 mole de cétone et 1/4 de mole d'α-cyanostyrène en présence de 2 g d'amidure de sodium et d'une trace d'hydroquinone, la réaction est exothermique, après lavage à l'eau et neutralisation de la couche organique, on sépare les produits de la réaction par distillation.

Les différentes cétones aliphatiques ont donné avec l'α-cyanostyrène, les résultats suivants :

Cétones.	Produits d'addition.	Rdt (%).
Méthyléthylcétone.........	Méthyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (III)	44
Méthylpropylcétone.......	Éthyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (IV)	26
Méthylisobutylcétone......	Isopropyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (V)	34
Méthylamylcétone.........	Butyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (VI)	34
Méthylhexylcétone.........	Amyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (VII)	32

Action du cyanure de benzyle sur les β-cétols et les cétones α-éthyléniques. — On sait que le trioxyméthylène se condense sur les cétones à hydrogène mobile pour donner des β-cétols, qui, par déshydratation, fournissent des cétones α-éthyléniques; nous avons pu, à partir de ces réactifs, préparer les cétones nitriles précédentes; pour cela, on condense 1 mole de cyanure de benzyle et 1/4 de mole de cétol ou de cétone éthylénique, en présence de 10 ml de potasse méthylique 2N.

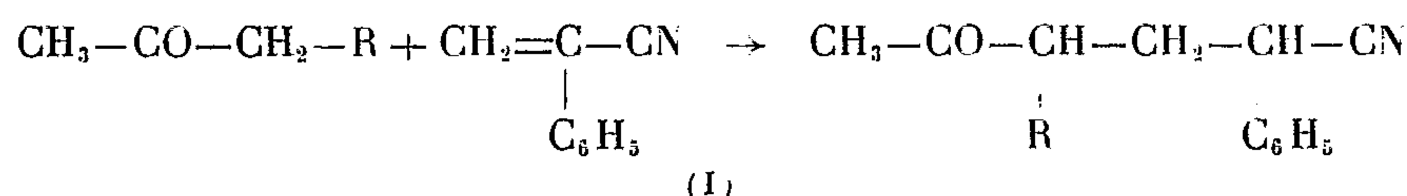
Les β-cétols se préparent avec de meilleurs rendements que les cétones α-éthyléniques; nous avons préféré les utiliser dans la majorité des cas,

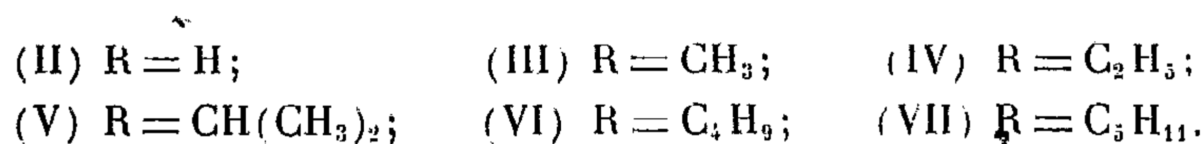
en série aliphatique (VIII). Nous avons ainsi obtenu :

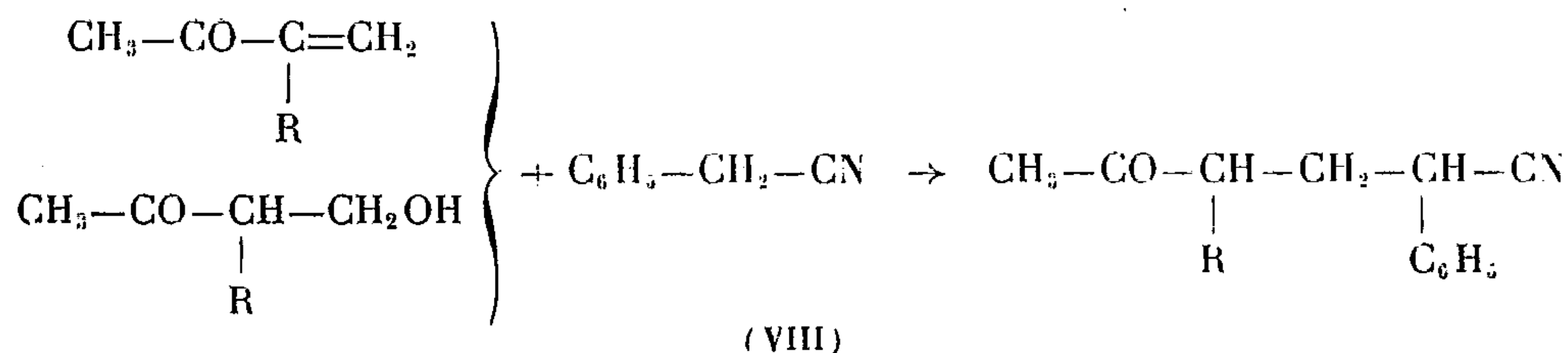
β-cétols ou cétones éthyléniques.	Produits d'addition.	Rdt (%).
Butanol-1 one-3	(II)	38
Méthyl-2 butène-1 one-3	(III)	62
Éthyl-2 butène-1 one-3	(IV)	42
Isopropyl-3 butanol-1 one-3	(V)	46
Butyl-3 butanol-1 one-3	(VI)	35
Amyl-3 butanol-1 one-3	(VII)	51

La structure des produits d'addition a été établie en synthétisant le phényl-2 hexanoïque (IX) en partant de la phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (II) qu'on réduit par l'hydrazine suivant la technique de Huang-Minlon [2]; pendant cette réduction en milieu alcalin, la fonction nitrile est hydrolysée; le phényl-2 hexanoïque (IX) a été également obtenu par hydrolyse du phényl-2 hexane nitrile (X), préparé par condensation du bromure de *n*-butyle sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle.

L'identité des spectres infrarouges des deux acides, de leurs constantes et des points de fusion de leurs dérivés cristallisés (sel de S-benzylisothiouronium) confirme la structure proposée pour les cétones nitriles,









Phényl-1 cyano-1 pentanone-4 $C_{12}H_{13}ON$ (II). — $É_4$ 150-151°; d_4^{25} 1,045; n_D^{25} 1,516; *semicarbazone*, F 132° (alcool-eau).

Phényl-2 hexane nitrile $C_{12}H_{15}ON$ (X). — Préparé par condensation du bromure de *n*-butyle sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle; Rdt 55 %. $É_{13}$ 140°; d_4^{25} 0,941; n_D^{25} 1,501.

Phényl-2 hexanoïque $C_{12}H_{16}O_2$ (IX). — Composé obtenu par hydrolyse en milieu basique du phényl-2 hexane nitrile (X) et par réduction de la

phényl-1 cyano-1 pentanone-4 (II) suivant la technique de Huang-Minlon ([2]), liquide visqueux $É_{0,5}$ 135°; n_D^{25} 1,507; *sel de* S-*benzylisothiouronium*, F 128° (alcool éthylique).

Méthyl-3 *phényl*-1 *cyano*-1 *pentanone*-4 $C_{13}H_{15}ON$ (III). — $É_1$ 134°; d_4^{25} 1,035; n_D^{25} 1,508; *semicarbazone*, F 151° (alcool-eau).

Éthyl-3 *phényl*-1 *cyano*-1 *pentanone*-4 $C_{14}H_{17}ON$ (IV). — $É_1$ 138°; d_4^{25} 1,018; n_D^{25} 1,507; *semicarbazone*, F 153-154° (alcool-eau).

Isopropyl-3 *phényl*-1 *cyano*-1 *pentanone*-4 $C_{15}H_{19}ON$ (V). — $É_2$ 148°; d_4^{25} 1,004; n_D^{25} 1,503; *semicarbazone*, F 181° (alcool-eau).

Butyl-3 *phényl*-1 *cyano*-1 *pentanone*-4 $C_{16}H_{21}ON$ (VI). — $É_1$ 150-151°; d_4^{25} 0,988; n_D^{25} 1,4995; *semicarbazone*, F 153° (alcool-eau).

Amyl-3 *phényl*-1 *cyano*-1 *pentanone*-4 $C_{17}H_{23}ON$ (VII). — $É_2$ 170°; d_4^{25} 0,979; n_D^{25} 1,498; *semicarbazone*, F 141° (alcool-eau).

Les auteurs poursuivent l'étude des additions de Michael sur l'α-cyanostyrène.

(*) Séance du 20 mai 1959.

([1]) J. COLONGE, J. DREUX et J. P. REGEAUD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 438.

([2]) HUANG-MINLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon.*)

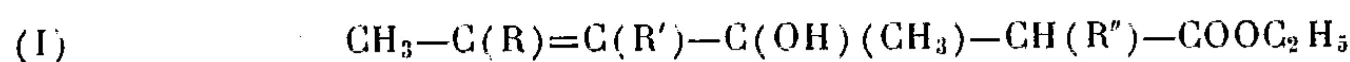
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation d'alcools primaires α.γ-diéthyléniques et leur isomérisation en polyalcoyldihydro-2.3 α-pyrannes.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Jean Varagnat**, transmise par M. Marcel Delépine.

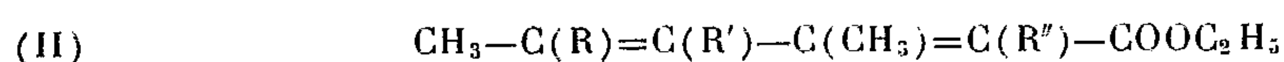
Les alcools primaires α.γ-diéthyléniques sont obtenus par réduction des esters d'acides α.γ-diéthyléniques; chauffés avec une solution aqueuse de sulfate mercurique, certains de ces alcools s'isomérisent en dihydro-2.3 α-pyrannes.

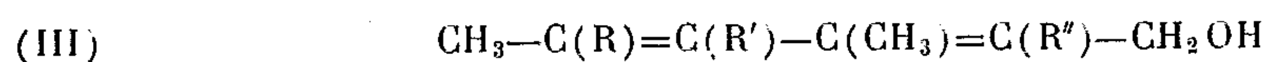
La condensation des esters éthyliques d'acides α-bromés avec les cétones α-éthyléniques, en présence de zinc, selon Reformatsky, conduit à des esters d'acides β-alcool γ-éthyléniques (I) qui sont déshydratés, par distillation en présence de 1 % de sulfate de cuivre anhydre, avec formation d'esters d'acides α.γ-diéthyléniques (II).

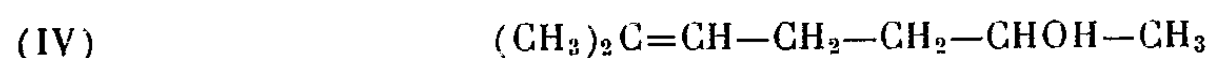
Les esters (II) sont ensuite réduits par l'hydrure de lithium-aluminium. On sait, en effet, d'après divers chercheurs, que les liaisons éthyléniques, même en α d'une fonction ester, ne sont pas hydrogénées par l'hydrure double si les conditions opératoires ne sont pas trop brutales. Nous avons utilisé 0,4 mole d'hydrure pour 0,33 mole d'ester et l'hydrolyse, en fin de réduction, est faite en milieu basique. On obtient ainsi les alcools primaires diéthyléniques (III).

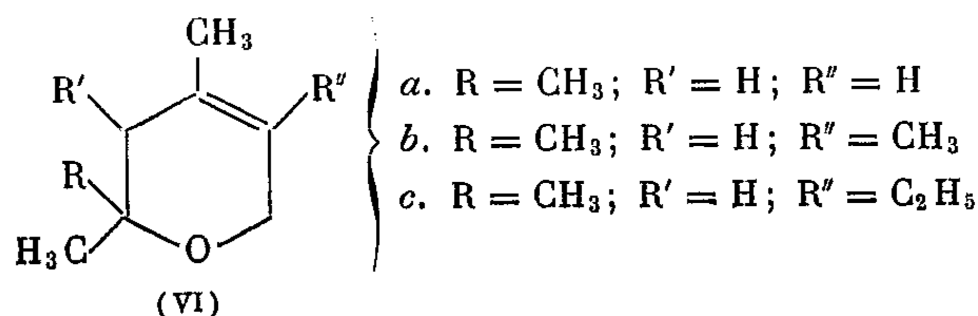
On connaît quelques cas d'isomérisation d'alcools γ-éthyléniques en époxydes-1.5 ou tétrahydropyrannes; il semble nécessaire que le carbone en δ de la fonction alcool soit entièrement substitué. C'est ainsi que le méthyl-6 heptène-5 ol-2 (IV) conduit, d'après Wallach ([1]) et Rupe ([2]), au triméthyl-2.2.6 tétrahydropyranne (V).

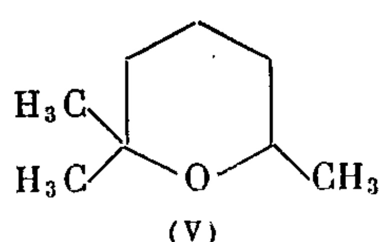


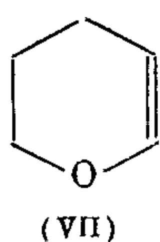


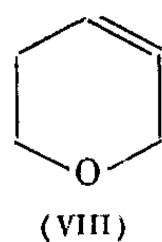


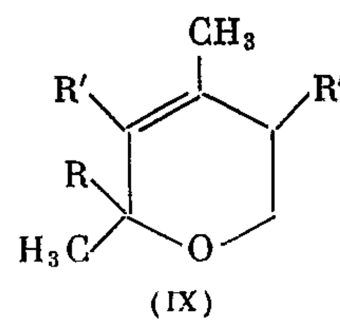












Nous avons appliqué ce type de cyclisation à nos alcools (III) qui sont diéthyléniques pour obtenir des polyalcoyldihydro-2.3 α-pyrannes (VI). Cette isomérisation se produit par action d'une solution aqueuse bouillante de sulfate mercurique; si R = H, il ne se forme aucun composé cyclique,

TABLEAU I.

Formule brute.	R.	R'.	R''.	Rdt (%).	Émm (°C).	d_4^t.	n_D^t.
			Esters (I).				
$C_9H_{16}O_3$	H	H	H	68	93/15	0,974/25	1,4415
$C_{10}H_{18}O_3$	CH₃	H	H	73	102/15	0,973/21	1,4517
	H	H	CH₃	64	102/15	0,967/25	1,4431
	H	CH₃	H	70	102/15	0,975/25	1,4471
$C_{11}H_{20}O_3$	H	CH₃	CH₃	65	106/15	0,962/25	1,4480
	H	H	C₂H₅	59	106/15	0,962/25	1,4450
	CH₃	H	CH₃	69	106/15	0,964/23	1,4482
$C_{12}H_{22}O_3$	CH₃	H	C₂H₅	60	109/15	0,949/25	1,4509
	H	CH₃	C₂H₅	63	109/15	0,962/25	1,4500
			Esters (II).				
$C_9H_{14}O_2$	H	H	H	94	87/16	0,966/25	1,4750
$C_{10}H_{16}O_2$	CH₃	H	H	95	95/15	0,926/25	1,4632
	H	H	CH₃	94	90/15	0,927/25	1,4670
	H	CH₃	H	92	95/15	0,940/25	1,4652
$C_{11}H_{18}O_2$	H	CH₃	CH₃	94	103/24	0,928/25	1,4612
	H	H	C₂H₅	93	89/15	0,928/25	1,4635
	CH₃	H	CH₃	96	96/15	0,916/24	1,4559
$C_{12}H_{20}O_2$	CH₃	H	C₂H₅	95	98/15	0,912/25	1,4559
	H	CH₃	C₂H₅	95	108/23	0,926/25	1,4648
			Alcools (III).				
$C_7H_{12}O$	H	H	H	70	82/15	0,897/25	1,4958
$C_8H_{14}O$	CH₃	H	H	83	82/15	0,890/25	1,4798
	H	H	CH₃	65	90/15	0,893/25	1,4893
	H	CH₃	H	54	90/15	0,902/25	1,4873
$C_9H_{16}O$	H	CH₃	CH₃	60	95/15	0,897/25	1,4891
	H	H	C₂H₅	60	97/15	0,893/25	1,4880
	CH₃	H	CH₃	77	90/15	0,892/26	1,4780
$C_{10}H_{18}O$	CH₃	H	C₂H₅	72	99/15	0,888/25	1,4762
	H	CH₃	C₂H₅	59	100/15	0,891/26	1,4849

mais seulement des polymères et le composé dihydrofurannique qui devrait résulter d'une cyclisation sur le carbone γ ne peut se faire à cause de la tension apportée par la liaison éthylénique. Si R = R' = H, les alcools se polymérisent spontanément et, par déshydratation, ne donnent également que des polymères. Seuls, les alcools (III), chez lesquels R est un radical hydrocarboné, ont donné des dihydropyrannes (VI).

On peut envisager la fermeture du cycle de deux manières : soit par addition normale de l'atome d'hydrogène alcoolique sur le carbone en γ de la fonction alcool et du reste de la molécule sur le carbone δ, ce qui donne un dihydro-2.3 α-pyranne (VI), soit, par suite de l'existence du système de deux doubles liaisons conjuguées, par addition de H sur le carbone en α de la fonction alcool et du reste de la molécule sur le carbone δ, ce qui conduit à un dihydro-5.6 α-pyranne (IX).

Pour préciser la structure (VI), nous avons fait appel à la spectrographie infrarouge, en comparant les spectres des composés suivants effectués en solution sulfocarbonique :

dihydro-5.6 γ-pyranne (VII);

dihydro-5.6 α-pyranne (VIII), spectre publié par Olsen et Bredoch [3];

triméthyl-2.2.4 dihydro-2.3 α-pyranne (VI *a*);

tétraméthyl-2.2.4.5 dihydro-2.3 α-pyranne (VI *b*);

triméthyl-2.2.4 éthyl-5 dihydro-2.3 α-pyranne (VI *c*).

Les résultats conformes aux prévisions seront donnés dans un autre Mémoire.

Les divers esters et alcools préparés sont décrits dans le tableau I.

Triméthyl-2.2.4 *dihydro*-2.3 *α-pyranne* $C_8H_{14}O$ (VI *a*). — Liquide d'odeur aromatique; hygroscopique; $É_{742}$ 135°,5; d_4^{25} 0,868; n_D^{25} 1,4431; Rdt 56 %.

Tétraméthyl-2.2.4.5 *dihydro*-2.3 *α-pyranne* $C_9H_{16}O$ (VI *b*). — Liquide hygroscopique; $É_{754}$ 149°; d_4^{25} 0,866; n_D^{25} 1,4428; Rdt 62 %.

Triméthyl-2.2.4 *éthyl*-5 *dihydro*-2.3 *α-pyranne* $C_{10}H_{18}O$ (VI *c*). — Liquide hygroscopique, $É_{745}$ 172°; d_4^{25} 0,874; n_D^{25} 1,4490; Rdt 57 %.

(1) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, 275, 1893, p. 171.

(2) H. RUPE et H. SCHLOCHOFF, *Ber.*, 38, 1905, p. 1499.

(3) S. OLSEN et R. BREDOCH, *Ber.*, 91, 1958, p. 1590.

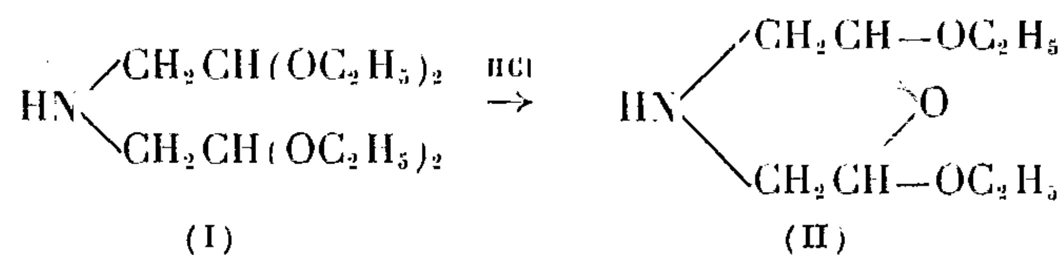
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés* N-*substitués de la bis-*β.β*-diéthoxyéthylamine* (*diacétalylamine*) *: passage aux dérivés de la diéthoxy-*2.6 *morpholine.* Note de Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Marcel Delépine.

La diacétalylamine et ses dérivés N-substitués se cyclisent sous l'action de HCl concentré en donnant des diéthoxy-2.6 morpholines qui sont des dérivés très stables.

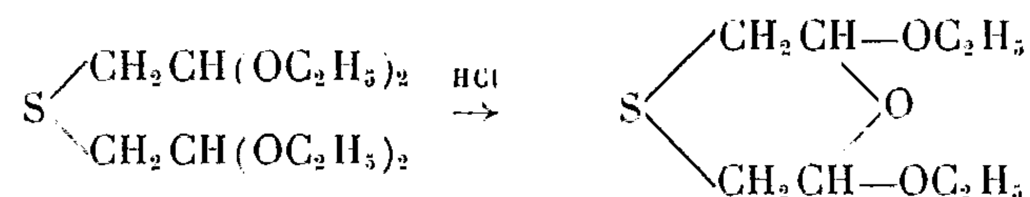
Produit secondaire obtenu dans la préparation de l'aminoacétaldiéthylique par action du chloracétal sur l'ammoniac, la diacétalylamine (I) a été étudiée par L. Wolff et R. Marburg [1] qui ont préparé l'oxalate et le dérivé N-acétylé. Ces auteurs signalent, en outre, qu'en traitant ce composé par HCl concentré, ils obtiennent le chlorhydrate de la dihydroxy-2.6 morpholine, mais ne font état que de données assez imprécises pour justifier sa structure.

Ayant repris cette dernière réaction nous avons isolé comme produit de cyclisation la diéthoxy-2.6 morpholine (II)

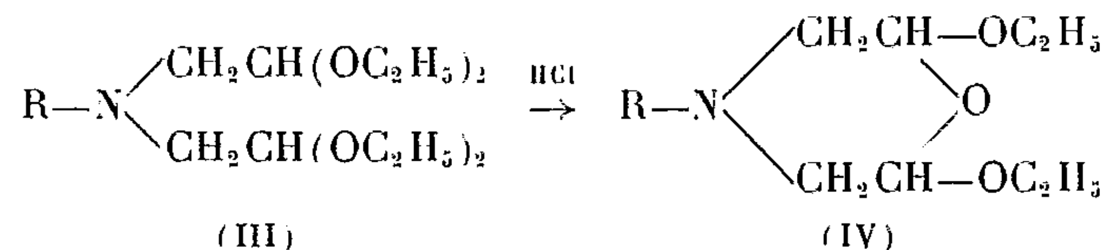


composé stable qui résiste à l'hydrolyse par chauffage avec l'acide chlorhydrique sous pression normale.

Ces résultats sont en accord avec ceux de H. T. Clarke et S. Smiles [2] qui ont cyclisé dans des conditions semblables le sulfure de β.β-diéthoxyéthyle en diéthoxy-2.6 thioxane.



Cette même réaction s'effectue facilement avec les dérivés N-substitués de la diacétalylamine (III). Nous avons ainsi préparé un certain nombre de composés nouveaux de formule (IV).



La N-(diphénylméthyl)diéthoxy-2.6 morpholine est aussi préparée par condensation directe, à froid, du diphénylbromométhane avec la diacé-

talylamine alors que dans ces mêmes conditions le chlorure de benzyle et la diacétalylamine fournissent uniquement la N-benzyl diacétalylamine.

La cyclisation des diacétalylamines est effectuée de la façon suivante : on ajoute goutte à goutte 25 ml de HCl concentré à 10 g de diacétalylamine à 0°. Après 1 h de contact à température ambiante on neutralise par une lessive de soude à 15 % et l'on reprend à l'éther.

Les produits que nous avons préparés sont, soit des liquides incolores, soit des solides blancs qui donnent facilement des picrates bien cristallisés.

A. Dérivés N-substitués de la diacétalylamine (III). — *N-acétyl-diacétalylamine* (obtenue par action de l'anhydride acétique sur la diacétalylamine, à froid, Rdt 92 %). — Liquide incolore, $É_{0,5}$ 108-110°; n_D^{21} 1,441; d_4^{21} 1,005. *Analyse :* $C_{14}H_{29}O_5N$, calculé %, C 57,78; H 10,05; N 4,82; trouvé %, C 57,59; H 9,72; N 5,12.

N-*benzoyl diacétalylamine* (action du chlorure de benzoyle sur la diacétalylamine, à froid, Rdt 45 %). — Liquide visqueux, $É_{1,4}$ 175-180°; n_D^{21} 1,488; d_4^{21} 1,037. *Analyse :* $C_{19}H_{31}O_5N$, calculé %, C 64,64; H 8,85; N 3,97; trouvé %, C 64,82; H 8,52; N 4,04.

N-*méthyl diacétalylamine* [préparée par la méthode de K. Hess ([3]) Rdt 71 %]. — Liquide incolore; $É_{24}$ 144-146°; n_D^{23} 1,427; d_4^{23} 0,939 ([4]).

N-*benzyl diacétalylamine* (obtenue par condensation du chlorure de benzyle à chaud; Rdt 89 % ou à froid; Rdt 49 %). — Liquide jaune pâle; $É_{0,3}$ 125-128°; n_4^{21} 1,470; d_4^{21} 0,987. *Analyse :* $C_{19}H_{33}O_4N$, calculé %, C 67,20; H 9,81; N 4,14; trouvé %, C 66,92; H 9,97; N 4,49.

N-(*α-diphényl méthyl*)*diacétalylamine* (condensation du diphénylbromométhane et de la diacétalylamine, à chaud, Rdt 70 %). — Liquide jaune visqueux; $É_{0,2}$ 175-178°; n_D^{19} 1,517. *Analyse :* $C_{25}H_{37}O_4N$, calculé %, C 72,35; H 8,99; N 3,38; trouvé %, C 72,52; H 9,06; N 3,64.

B. Diéthoxy-2.6 morpholine (II) et dérivés N-substitués (IV). — *Diéthoxy*-2.6 *morpholine* (obtenue par cyclisation de la diacétalylamine; Rdt 10 %). — Liquide incolore, $É_{16}$ 95-100°; n_D^{19} 1,444. *Analyse :* $C_8H_{17}O_3N$, calculé %, C 54,90; H 9,79; N 8,00; trouvé %, C 54,92; H 9,71; N 8,02.

N-*méthyldiéthoxy*-2.6 *morpholine* (cyclisation de la N-méthyl diacétalylamine; Rdt 29 %). — Liquide incolore, $É_{25}$ 105-107; n_D^{19} 1,440; d_4^{19} 0,983. *Analyse :* $C_9H_{19}O_3N$, calculé %, C 57,19, H 10,13, N 7,41; trouvé %, C 56,83; H 10,06; N 7,17. *Picrate* F 132-133°.

N-*benzyldiéthoxy*-2.6 *morpholine* (cyclisation de la N-benzyl diacétalylamine; Rdt 60 %). — Liquide jaune, $É_{0,6}$ 112-115°; n_D^{19} 1,501; d_4^{19} 1,047. *Analyse :* $C_{15}H_{23}O_3N$, calculé %, C 67,98; H 8,75; N 5,29; trouvé %, C 67,85; H 8,67; N 5,32. *Picrate* F 147-149° (déc.).

N-(*diphényl méthyl*)*diéthoxy*-2.6 *morpholine* [cyclisation de la N-(α-diphényl méthyl)diacétalylamine; Rdt 33 %, ou condensation du diphénylbromométhane avec la diacétalylamine, à froid, Rdt 25 %]. — Prismes blancs; F 109-110°. *Analyse :* $C_{21}H_{27}O_3N$, calculé %, C 73,96; H 7,98; N 4,11; trouvé %, C 74,40; H 8,14; N 4,30. *Chlorhydrate* F 192-194° (déc.). *Picrate* F 197-199° (déc.).

(1) L. Wolff et R. Marburg, *Lieb. Ann.*, 363, 1908, p. 169-220.
(2) H. T. Clarke et S. Smiles, *J. Chem. Soc. London*, 95, 1909, p. 992.
(3) K. Hess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 4104.
(4) L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 32, 1899, p. 729.

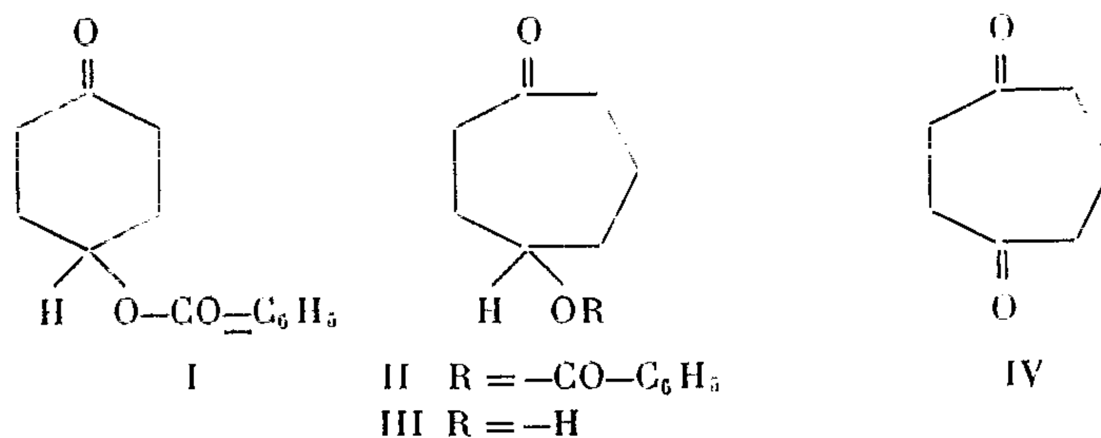
(*Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et description de la cycloheptanedione-1.4.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Pierre Courtot**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'agrandissement du cycle de la benzoyloxy-4 cyclohexanone, I, par le diazométhane, conduit à la benzoyloxy-4 cycloheptanone, II, dont l'hydrolyse aboutit au cétol III. L'oxydation chromique de ce cétol donne la cycloheptanedione-1.4, IV. On discute les propriétés de III et IV et décrit des dérivés.

On ne connaissait jusqu'ici de la cycloheptanedione-1.4, IV, que sa bis-(dinitro-2.4 phénylhydrazone), isolée au terme de deux séries de transformations ([1]) ([2]) indépendantes l'une de l'autre mais toutes deux fort longues. Ces deux séries ne pouvant évidemment constituer des modes de préparation de la dione IV, il nous semble opportun de rapporter ici une synthèse qui nous a permis d'obtenir pour la première fois ce composé à l'état pur.

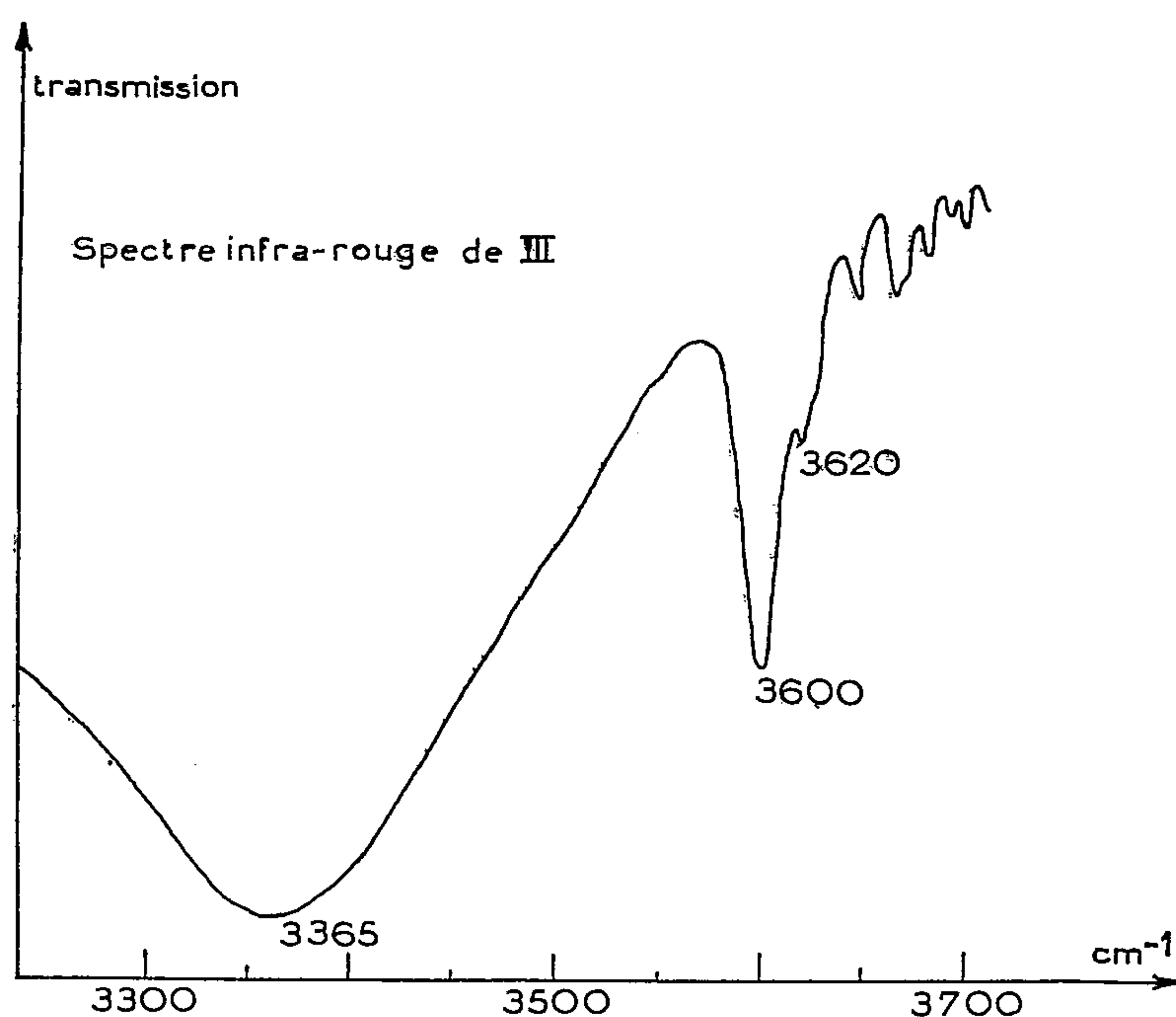
Le point de départ est la benzoyloxy-4 cyclohexanone, I, préparée à partir du mélange des quinitols par la méthode de Jones et Sondheimer ([3]). L'action du diazométhane en solution éthérée sur I conduit à un mélange complexe, duquel on isole la benzoyloxy-4 cycloheptanone II sous forme de semicarbazone, $C_{15}H_{19}O_3N_3$, F_{inst} 198° (décomp.) après recristallisation dans l'éthanol (Rdt 40 %). Par un bref chauffage au reflux dans l'acide chlorhydrique N, cette semicarbazone s'hydrolyse en II, $C_{14}H_{16}O_3$, F_{tube} 55-56° (Rdt 55 %), composé déjà décrit comme un liquide par Yates et Anderson ([4]), et dont l'indice de réfraction (déterminé sur le liquide surfondu) et les maximums d'absorption infrarouge sont identiques à ceux que rapportent ces auteurs.



Par saponification de II par le méthylate de sodium, selon une technique déjà appliquée à I ([3]), nous avons obtenu l'hydroxy-4 cycloheptanone, III, $C_7H_{12}O_2$, $É_2$ 104-105°, n_D^{21} 1,4838, qui, après une rectification soignée, se prend en masse incolore d'aspect cristallin, F_{tube} 22-23° (Rdt 85 %); dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{13}H_{16}O_5N_4$, F_{inst} 145-146° (décomp.). Ce γ-cétol présente une hygroscopicité assez remarquable : il suffit d'exposer le solide à l'atmosphère du laboratoire pour le voir se liquéfier instantanément. Nous avons vérifié que ce phénomène correspondait à une fixation

d'eau réversible et limitée à 3,8 % en poids (soit environ 0,3 moles par mole de cétol).

L'oxydation du cétol III à basse température par CrO_3 en solution dans l'acide acétique aqueux, aboutit à la cycloheptanedione-1.4, IV, $C_7H_{10}O_2$, $É_2$ 118-119°, qui se présente après une rectification fine (Rdt 45 %) comme un liquide mobile incolore, très soluble dans l'eau, réduisant le réactif de Tollens; n_D^{20} 1,4855. Nous en avons préparé la bis-semicarbazone, $C_9H_{16}O_2N_6$, F_{inst} 270-271° (décomp.) et la bis-(dinitro-2.4 phénylhydrazone), $C_{19}H_{18}O_8N_8$, F_{inst} 285-286° (décomp.). En ce qui concerne



le point de fusion de la bis-(dinitro-2.4 phénylhydrazone) l'écart important entre la valeur précédemment publiée [F d'après ([1]) 242,4-242°,8] et celle que nous trouvons, tient à ce que nous opérons non pas au tube mais d'une manière instantanée au bloc de Maquenne, technique qui donne des valeurs très reproductibles pour les corps s'altérant par chauffage et dont l'emploi paraît particulièrement indiqué dans le cas présent.

Une confirmation des structures des nouveaux composés obtenus a été recherchée dans leur spectre d'absorption infrarouge pris en solution dans le tétrachlorure de carbone. Ainsi celui de la dicétone IV présentait une bande due au carbonyle à 1710 cm^{-1}, dont le coefficient d'absorption apparent avait une valeur double de celle trouvée pour la cycloheptanone dans les mêmes conditions.

Dans le spectre du cétol III, la bande due au carbonyle était à 1706 cm^{-1}, et l'on notait trois bandes dans la région de vibration de valence de l'hydroxyle, situées respectivement à 3 620 cm^{-1} (épaulement), 3 600 cm^{-1} (fine) et 3 365 cm^{-1} (large) (*fig.*). Or les spectres des mélanges cycloheptanol-

cycloheptanone ne présentent dans cette région que deux bandes situées à 3 617 cm^{-1} (fine) et 3 495 cm^{-1} (large). Il semble donc qu'on puisse attribuer le faible épaulement à 3 620 cm^{-1} aux vibrations des —OH libres, tandis que la large absorption à 3 365 cm^{-1} résulte de la superposition de plusieurs bandes correspondant aux vibrations des —OH engagés dans divers types de liaisons hydrogène intermoléculaires. La nouvelle bande à 3 600 cm^{-1} doit provenir de la possibilité d'une association de l'hydroxyle avec le carbonyle en γ, par liaison hydrogène intramoléculaire. On constate d'ailleurs que, par dilution, l'intensité de cette nouvelle bande décroît beaucoup moins rapidement que celle de la bande à 3 365 cm^{-1}; en particulier, à la concentration M/1000 cette dernière s'annule tandis que la première conserve une valeur finie.

L'examen du modèle moléculaire du cétol III confirme en outre la possibilité d'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydroxyle et le carbonyle situé en γ.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) A. C. Cope, T. A. Liss et G. W. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6287-6292.
(2) O. L. Chapman et D. J. Pasto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6685-6686.
(3) E. R. H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc. London*, 1949, p. 615-618.
(4) P. Yates et C. D. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1264-1265.

(*Laboratoire de Chimie organique
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

PÉDOLOGIE. — *Contribution à l'étude chromatographique des extraits de sols.* Note de M. **Fernand Jacquin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des travaux récents ont mis en évidence l'influence de la matière organique des sols sur les phénomènes de lessivage et de podzolization (P. Duchaufour) [1]. Nous avons essayé d'étudier chromatographiquement certains constituants de la matière organique de trois horizons différents provenant de deux sols :

I. Podzol : *a* horizon A_0 de pH 3,5; *b*. horizon B_2 (alios).

II. Sol brun, horizon A_1 d'un mull forestier, pH 5,4.

Chaque échantillon est soumis d'une part à une extraction par l'acide sulfurique 0,5 N, d'autre part à une hydrolyse par l'acide chlorhydrique 6N. Après concentration et purification les extraits permettent une étude chromatographique. Pour ce travail, nous utilisons les méthodes préconisées dans les manuels de Lederer [2] et Block [3].

Les résultats condensés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Solutions acides.			Sols hydrolysés.		
Constituants.	Podzol (A_0).	Podzol (B_2).	Mull (A_1).	Podzol (A_0).	Podzol (B_2).	Mull (A_1).
Acides aminés :						
R_f 8 et <.......	+ +		+ +	+ + +	+ + +	+ + +
R_f 30 et >.......	+ + +			+ + +	+ +	+ +
Polyphénols :						
R_f 10 et <.......		+ −	+ +		+ + +	+ + +
R_f 90 et >.......				+ +		
Polysaccharides :						
R_f 0............	+	+	+		+	+
R_f 15............	+					+ +
R_f 30............	+ + −		+ +			
R_f 90 et >.......				+ +		
Acides organiques :						
R_f 0............	+	+ + +	+ +	+	+	+
R_f 17............			+	+	+ +	+
R_f 30............	+ + +				+ +	+ +

+ + +, tache intense; + +, tache de moyenne importance; +, faible tache.

On peut tirer de l'examen du tableau les renseignements suivants :

a. Pour les acides aminés de nombreuses taches apparaissent après révélation à la nihydrine; leur identification est en cours. L'étude des acides aminés contenus dans les sols a donné lieu à de nombreux travaux, parmi les derniers en date, citons ceux de Carles [4] et Kononova [5]. Dans nos expériences la grande différence entre les sols réside dans la concentration des acides aminés, surtout ceux de R_f élevés, laquelle est beaucoup plus importante dans l'horizon A_0 d'un podzol. Pour l'extrait hydrolysé on note une superposition exacte entre les chromatogrammes des horizons B_2 de podzol et A_1 de mull.

b. Les composés phénoliques sont révélés à l'aide de l'acide sulfanilique et la paranitralinine diazotée. Or, d'après Roberts (6) la valeur des R_f, en employant comme solvant un mélange butanol, acide acétique, eau, est étroitement liée avec la structure de la substance : l'adsorption par la cellulose augmente avec le nombre des groupes phénoliques dans la molécule par conséquent, la valeur des R_f diminue. Dans les horizons à matière organique peu évoluée, tel l'horizon A_0 d'un podzol, on constate la présence d'un composé migrant facilement. Par contre, dans les horizons B_2 (Podzol) et A_1 (Mull) nous rencontrons des corps à nombreux groupements phénoliques.

c. L'étude des polysaccharides par l'emploi de révélateurs appropriés a permis d'identifier la présence de corps réducteurs et de composés uroniques.

d. Les acides organiques dans l'extrait de sol hydrolysé présentent une superposition exacte des taches obtenues par chromatographie, entre l'horizon B_2 du podzol et A_1 du mull forestier; donc probablement une analogie de constituants.

Conclusion. — D'après ces résultats, il semble exister une ressemblance assez poussée entre les éléments des composés humiques des horizons A_1 d'un mull et B_2 d'un podzol, caractérisés l'un et l'autre par la présence de molécules fortement polymérisées.

Par contre en A_0, la présence d'une part de nombreux acides aminés, d'autre part, de corps phénoliques à R_f élevés indique la présence de corps peu polymérisés.

Dans une autre série d'expériences, nous avons extrait une solution aqueuse de l'horizon organique A_0 d'un podzol. Cette solution ne présente aucun précipité par l'addition d'un acide minéral. Après concentration, l'addition d'acide provoque la formation d'un précipité, soluble dans une solution de soude et présentant les caractères de composés humiques. Ce même extrait aqueux soumis à des alternatives de dessiccation et d'humidification laisse un résidu insoluble dans l'eau.

Tous ces phénomènes pourraient montrer l'influence simultanée de l'action microbiologique et des facteurs physicochimiques dans la formation de composés humiques à molécules très condensées; composés présentant les mêmes constituants dans des horizons aussi différents que A_1 d'un mull et B_2 d'un podzol.

(1) P. Duchaufour, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1154.

(2) E. Lederer et M. Lederer, *Chromatography*, Elsevier Publishing Company, 1955.

(3) R. S. Block, E. L. Durrum et C. Zweig, *Manuel of paper chromatography Academic Press Inc.*, Publishers, New-York, 1955.

(4) S. Carles, L. Soubies et R. Gadet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1229.

(5) M. N. Kononova et I. V. Alexandrova, *Iz. Akad Nauk S. S. S. P.*, Seriya biol., nº 1, 1958, p. 79-88.

(6) E. A. H. Roberts, *XVe Congrès Chimie analytique*, Lisboa, Ramos et Cie, 1956, p. 221-222.

(*École forestière, Nancy.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparative des acides organiques des feuilles de Maïs vert normal et de Maïs mutant albinos.* Note (*) de M. **Pierre Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide aconitique est l'acide prépondérant dans les feuilles de Maïs normal. Par contre, dans les feuilles de Maïs albinos, l'acide le plus abondant est un acide non identifié que nous avons désigné par X_1. Le Maïs albinos est également beaucoup plus riche en acide succinique que le Maïs vert.

Nous avons comparé les acides organiques (libres et salifiés) d'un Maïs vert normal et d'un mutant albinos, au stade 3-4 feuilles, stade où le Maïs blanc, dépourvu de pigments assimilateurs (mutant léthal), est encore turgescent.

Nous avons utilisé la méthode de fixation et d'extraction décrite par L. Roux et Mme C. Lesaint [1] qui consiste à stopper l'activité enzymatique au moyen de l'éthanol à 96° bouillant, et à compléter l'extraction alcoolique à froid (éthanol à 60°) par une seconde extraction dans de l'eau additionnée de résine cationique Dowex 50 sous la forme H^+, ce qui permet de libérer les acides de certains sels insolubles : bitartrate de potassium, oxalate et citrate de calcium, etc. Les acides organiques sont débarrassés des acides aminés et des sucres par passages successifs sur colonnes cationique (permutite 50) et anionique (Amberlite IRA 400).

La séparation des divers acides est réalisée par chromatographie de partage sur colonne de gel de silice selon la méthode préconisée par Isherwood [2] et modifiée par Bové et Raveux [3]. Les acides des fractions sont identifiés sur papier par cochromatographie unidimensionnelle avec des acides témoins (solvant : *n*-butanol-acide formique-eau, 10-2-15).

Résultats. — L'acidité totale (acides libres + acides salifiés) est déterminée par titration potentiométrique. Comme nous comparons un Maïs normal et un Maïs non chlorophyllien, il nous semble plus logique de rapporter l'acidité totale à la matière fraîche. L'acidité totale des feuilles du Maïs albinos (18,2 méquiv pour 100 g de matière fraîche) est du même ordre de grandeur que celle des feuilles du Maïs normal (21,1 méquiv pour 100 g de matière fraîche).

Le graphique ci-dessous représente les acides organiques (libres et salifiés) mis en évidence par la séparation chromatographique, exprimés en pour-cent de l'acidité totale (acides organiques et minéraux extraits) et figurés de gauche à droite dans l'ordre de sortie de la colonne de silice.

Des acides non identifiés ont été désignés par X_1, X_2, X_3 et X_4. Le graphique ne comporte pas de valeur pour l'acide citrique, qui a été identifié sur papier, mais qui sort en mélange avec des acides minéraux et est en quantité relativement faible.

Nous avons mis en évidence un certain nombre des acides classiques du cycle de Krebs (acides fumarique, succinique, aconitique, malique, citrique). Les acides α-cétoniques (pyruvique, oxalacétique, α-cétoglutarique), particulièrement labiles, ne sont pas décelés car la méthode de fixation (éthanol à 96° bouillant) est trop brutale.

L'examen du graphique nous permet de faire les constatations suivantes :

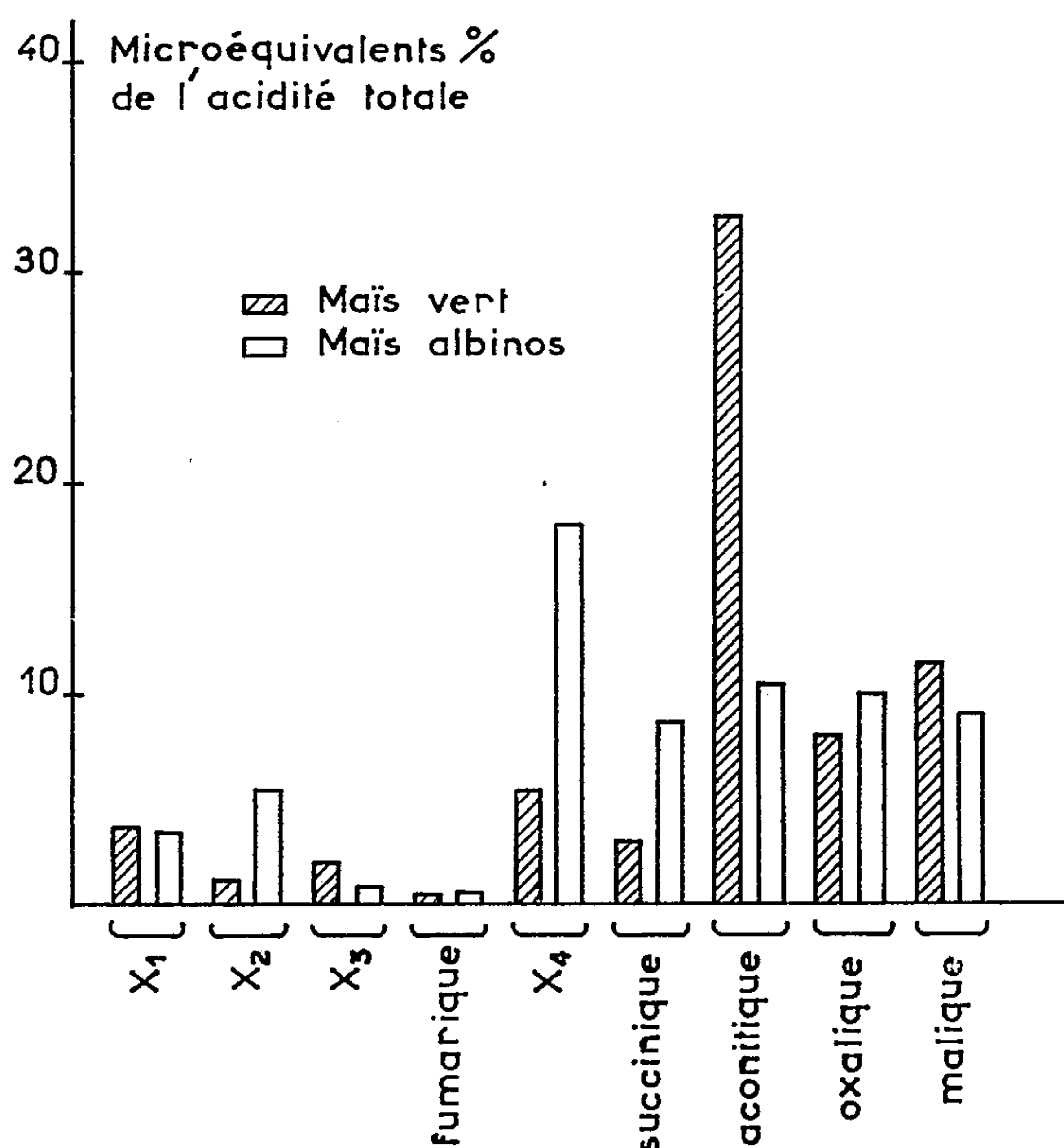


Fig. 1.

1° Dans le Maïs vert, l'acide le plus important du point de vue quantitatif est de très loin l'acide aconitique. Ceci constitue une différence fondamentale avec d'autres plantes étudiées jusqu'à présent qui ne contiennent que des traces ou pas du tout d'acide aconitique (*Bryophyllum*, pomme de terre, féverole, etc.).

2° Les quantités des acides fumarique, oxalique et malique sont approximativement identiques chez le Maïs vert et le Maïs albinos. L'acide oxalique se trouve en quantité relativement importante.

3° Dans le Maïs albinos, les acides succinique, aconitique, oxalique et malique ont approximativement la même importance quantitative.

4° Pour les acides identifiés, les différences les plus spectaculaires concernent l'acide aconitique (environ trois fois plus dans le Maïs vert que dans le Maïs blanc) et l'acide succinique (2,8 fois plus dans le blanc).

5° En ce qui concerne les acides inconnus, X_4 est quantitativement le plus important dans le Maïs albinos.

X_1 présente sensiblement la même valeur dans les deux types de Maïs.

Par contre, on trouve 4,6 fois plus d'acide X_2 dans le Maïs blanc que dans le Maïs vert. De même, le Maïs albinos est 3,3 fois plus riche en X_4 que le Maïs vert.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) L. ROUX et Mme C. LESAINT, *Ann. Physiol. Végét.*, I. N. R. A., n° 1, 1959.

(2) F. A. ISHERWOOD, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 688-695.

(3) J. BOVÉ et R. RAVEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mesures colorimétrique et manométrique de la destruction enzymatique des auxines.* Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Michel Kobr**, présentée par M. Raoul Combes.

Pour évaluer l'activité auxines-oxydasique [1], deux séries de méthodes ont été, entre autres, proposées : 1° détermination, par une technique colorimétrique, de la quantité d'acide β-indolyl-acétique (ABIA) détruite [2]; 2° analyse de l'absorption d'oxygène, par une technique manométrique (respiromètre de Warburg), d'extraits enzymatiques traités par de l'ABIA [3]. Cette seconde méthode se base sur le fait [4] qu'il faut, pour que 1 mol-g d'ABIA soit inactivée, la fixation de 1 mol-g d'oxygène (*fig.* 1).

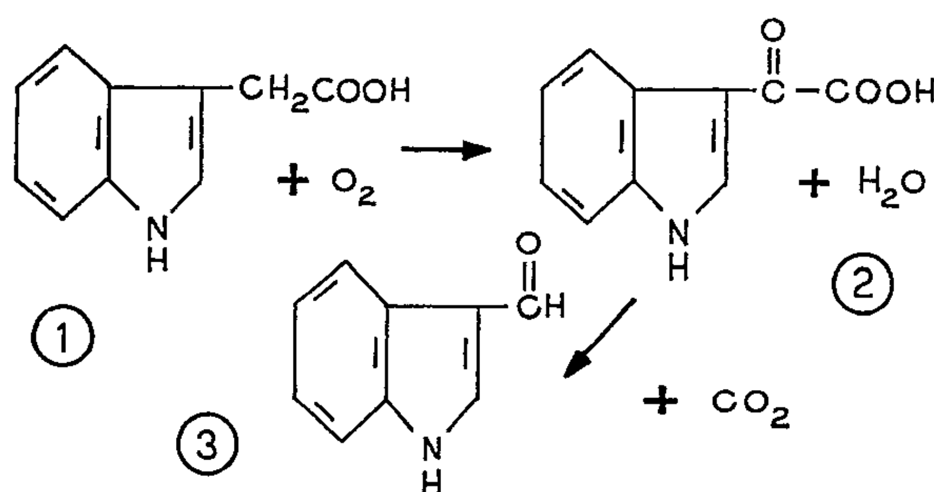


Fig. 1. — Dégradation enzymatique de l'ABIA (1) et formation d'indolyl-acétaldéhyde (2) et d'indolyl-aldéhyde (3).

Nous nous proposons de comparer ces deux techniques en utilisant des extraits enzymatiques rigoureusement semblables et en rapportant la quantité d'oxygène absorbé correspondant au travail enzymatique, en microgrammes d'ABIA détruit (calculs basés sur les relations stœchiométriques de dégradation, *fig.* 1). Rappelons que certains auteurs [5] ont déjà utilisé parallèlement ces deux méthodes sans toutefois estimer, de cette façon, leur intérêt respectif.

Les extraits enzymatiques sont préparés selon notre technique habituelle [6] à partir de pointes (9 mm) de racines (18 mm) du *Lens*. Le dosage photocolorimétrique est identique à celui que nous avons proposé antérieurement [6]. Les mesures manométriques se font par la « méthode directe » de Warburg [7]. Chaque auge contient, au départ, 2 ml d'extrait identique à celui utilisé précédemment. Après équilibration (30 mn), on détermine, pendant 75 mn, la quantité d'oxygène absorbé. On transvase alors, du bras latéral dans le récipient principal, 0,5 ml d'une solution tampon (pH 6,1) pour les lots témoins (TE) ou 0,5 ml d'une solution tamponnée d'ABIA (100 μg/ml) pour les lots traités (TR). Précisons que le dosage colorimétrique se fait à partir du mélange contenu dans les auges du respiromètre, et que les valeurs données sont les moyennes de 18 déterminations.

Les résultats des dosages manométriques (*fig.* 2 A) indiquent que, sous l'action de l'ABIA, l'absorption d'oxygène est accrue et la différence entre les valeurs des lots traités et celles des lots témoins (TR-TE), donne

le surplus d'oxygène absorbé par l'extrait enzymatique traité par l'ABIA. On peut considérer cet oxygène comme ayant été entièrement utilisé pour la dégradation auxinique et il est alors logique de le traduire en termes d'ABIA détruit. Parallèlement, le dosage colorimétrique permet de suivre l'inactivation de l'ABIA. Les deux courbes obtenues (*fig.* 2 B) ne coïncident pas, mais les résultats fournis par la méthode colorimétrique concordent avec ceux qui furent publiés antérieurement ([8]). Ces deux techniques ne sont donc pas équivalentes. On remarquera que la mesure manométrique donne des valeurs toujours supérieures; ce fait peut s'expliquer si l'on rappelle que l'extrait enzymatique, qui convient parfaitement à un dosage colorimétrique, n'est pas purifié. L'extrait contient

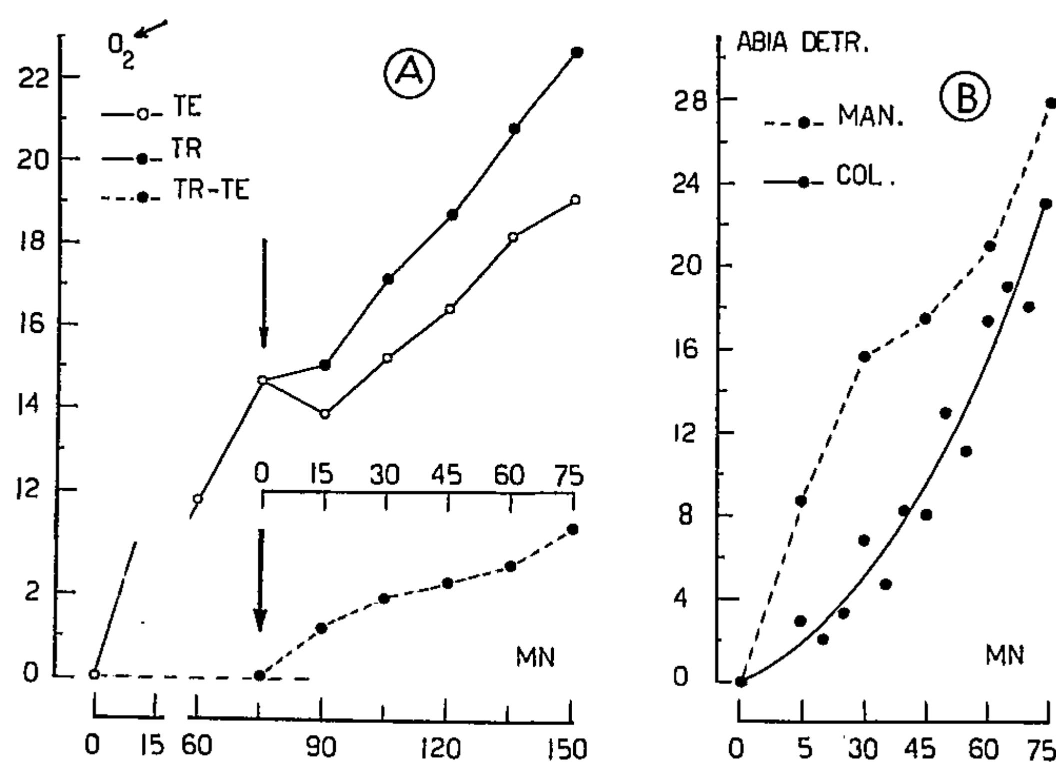


Fig. 2.

A. Oxygène absorbé en microlitres pour 200 mg de poids frais. L'extrait enzymatique (2 ml) a été (TR) ou non (TE) additionné d'ABIA (0,5 ml d'une solution tamponnée contenant 100 µg/ml).

B. ABIA détruit en microlitres pour 200 mg de poids frais. La courbe MAN est obtenue en transformant les valeurs précédentes (TR-TE) fournies par le dosage manométrique; la courbe COL est construite à partir de données colorimétriques.

Dans les deux cas, le temps est évalué en minutes (MN).

vraisemblablement d'autres systèmes oxydasiques, mis en évidence par un dosage manométrique, activés par un traitement auxinique, mais incapables d'assurer la dégradation de l'ABIA.

Pour chaque méthode particulière de dosage d'activité auxines-oxydasique, il faut donc utiliser une technique appropriée de préparation de l'extrait enzymatique.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) P. M. Ray, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 9, 1958, p. 81.

(2) A. W. Galston et L. Y. Dalberg, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 373; P. E. Pilet et A. W. Galston, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 888; W. L. Andreae et M. W. H. Van Ysselstein, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 235.

(3) M. H. Van Raalte, *Ann. bogor.*, 1, 1954, p. 167; P. M. Ray et K. V. Thimann, *Arch. Biochem., Biophys.*, 64, 1956, p. 175; R. E. Stutz, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 31.

(4) A. W. Galston, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 35, 1949, p. 10. Dans R. L. Wain et F. Wightman, *The chemistry and mode of action of plant growth substances*, Butterworths scient. Publ., London, 1956, p. 219.

(5) E. R. Waygood, A. Oaks et G. A. Maclachlan, *Canad. J. Bot.*, 34, 1956, p. 905; J. Phipps, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3269.

(6) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

(7) O. Warburg, *Ueber den Stoffwechsel der Tumoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1926; M. Dixon, *Manometric methods*, Mac Millan, New-York, 1943.

(8) P. E. Pilet, *Act. Soc. helv. Sc. nat.*, 135, 1955, p. 133; *Experientia*, 13, 1957, p. 35; *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1573.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la constitution de la ménabégénine.*
Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note récente ([1]), nous avons relaté qu'à partir d'un lot de racines de *Menabea venenata*, nous avions obtenu une génine digitalique, la ménabégénine $C_{23}H_{34}O_4$ qui ne s'identifie ni à la digitoxigénine, ni à aucun des isomères connus (3-épidigitoxigénine, uzarigénine, allo-uzarigénine, urézigénine), alors que d'un lot de racines traité antérieurement nous n'avions isolé que de la digitoxigénine.

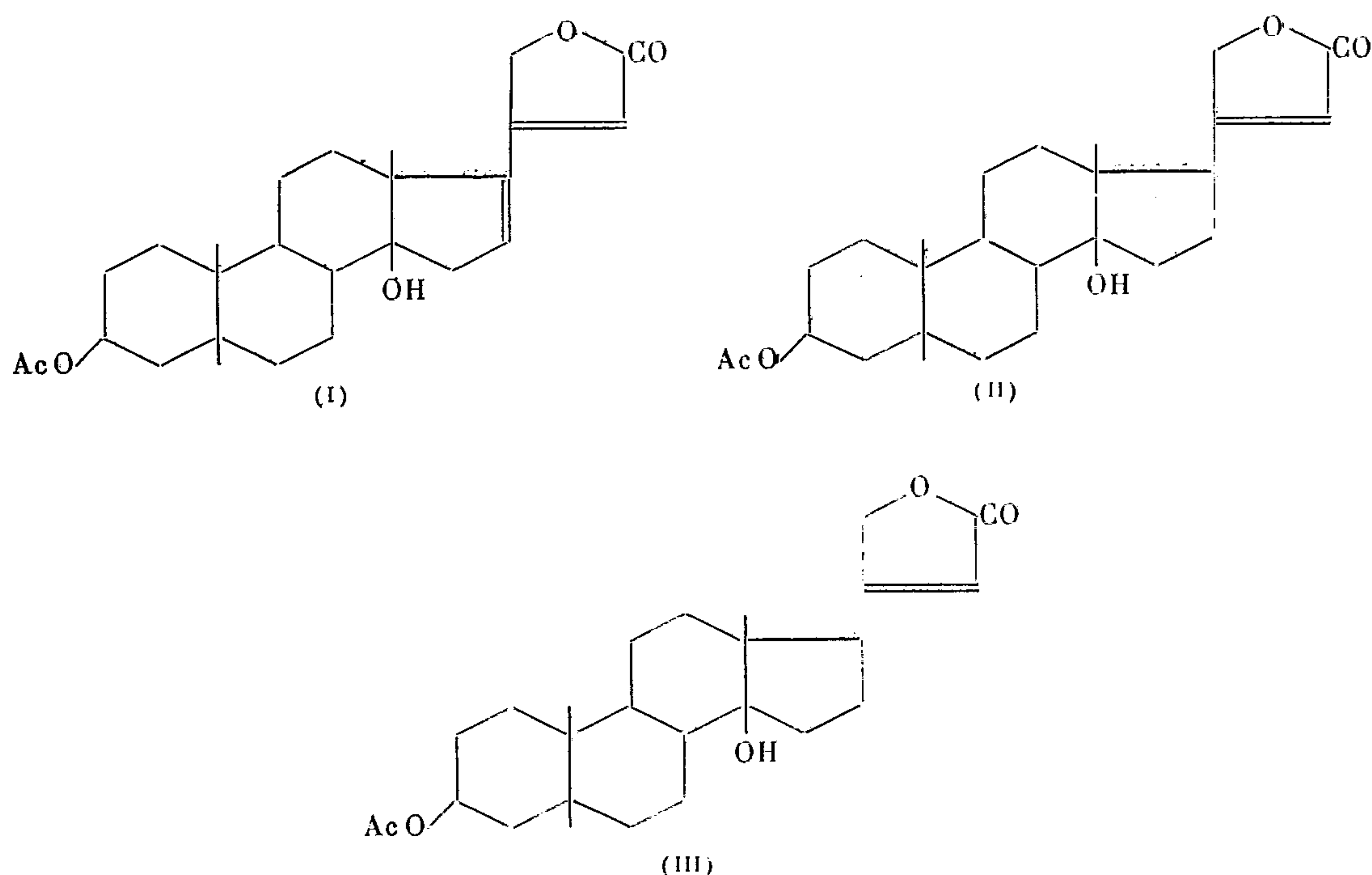
Nous nous proposons d'établir la constitution de la ménabégénine. Rappelons tout d'abord que cette génine n'est pratiquement ni toxique, ni cardiotonique et qu'elle ne s'isomérise pas sous l'action des alcalis. Ces faits suggèrent que la ménabégénine est un dérivé allo. Nous avions également signalé qu'à l'encontre de la digitoxigénine, la ménabégénine ne donne pas la réaction de Liebermann; or, nous avons constaté qu'à l'encontre de la strophanthidine l'allo-strophanthidine ne produit pas non plus de colorations avec le réactif de Liebermann, ce qui renforce l'hypothèse que la ménabégénine est l'allo-digitoxigénine ou 17 α-digitoxigénine.

K. Meyer ([2]), en hydrogénant l'acétylanhydrogitoxigénine (I) a obtenu deux dérivés tétrahydrogénés (sur les quatre dérivés théoriquement possibles); hydrogénant ensuite l'acétyldigitoxigénine (II), il aboutit à deux dihydroacétyldigitoxigénines *qui sont distinctes des deux tétrahydroacétylanhydrogitoxigénines.* Comme dans la digitoxigénine la chaîne latérale est en β, il faut donc en conclure que les deux tétrahydrodérivés préparés par K. Meyer sont les deux acétyldihydro 17 α-digitoxigénines, et que si la ménabégénine est bien la 17 α-digitoxigénine, l'hydrogénation de l'acétylménabégénine (III) doit conduire à deux dérivés identiques aux tétrahydrodérivés de K. Meyer, et dont les constantes sont les suivantes :

F 218-220°, $[\alpha]_D^{17}$ + 17,9 ($CHCl_3$) pour l'isomère le moins soluble et F 181-182° $[\alpha]_D^{16}$ — 12,5 ($CHCl_3$) pour l'isomère le plus soluble.

Nous avons hydrogéné à froid et en présence de nickel Raney 1 g d'acétylménabégénine dissous dans le méthanol. Le produit de l'hydrogénation est effectivement un mélange que nous avons fractionné d'abord par chromatographie sur alumine, puis par précipitation des fractions obtenues, dissoutes dans l'acétone, par l'éther de pétrole. Nous avons obtenu ainsi finalement une fraction haute F 216-218° $[\alpha]_D^{19}$ + 17,9 ($CHCl_3$) (calculé %, C 71,7; H 9,1; trouvé %, C 71,8; H 9,1) et une fraction basse plus soluble F 175°, $[\alpha]_D^{19}$ — 12,8 et — 13,5 (C 71,6; H 9,1). Ayant eu à notre disposition de petites quantités des tétrahydrodérivés préparés par K. Meyer, nous avons pu d'ailleurs les comparer directement avec nos produits d'hydrogénation : nos dérivés sont bien identiques à ceux de K. Meyer. Nous ne pensons cependant pas que la fraction basse isolée soit très pure. En effet,

nous avons préparé les deux acétyldihydroménabégénines par une autre voie plus aisée : en hydrogénant d'abord la ménabégénine, puis en acétylant les deux dihydroménabégénines formées, assez faciles à séparer car l'un de ces dérivés est très peu soluble dans l'alcool même à chaud. On obtient ainsi une dihydroménabégénine $C_{23}H_{36}O_4$ peu soluble F 200-220°, $[\alpha]_D^{25}$ — 6 (pyridine) (calculé %, C 73,4; H 9,6; trouvé %, C 73,4; H 9,6) et un isomère plus soluble F 208° $[\alpha]_D^{25}$ — 26,2 (pyridine) (C 72,9; H 9,5). Par acétylation



pyridinée on obtient finalement une dihydroacétylménabégénine F 212-214°, $[\alpha]_D^{28}$ + 16,8 ($CHCl_3$) identique à celle décrite plus haut et un isomère F 176° $[\alpha]_D^{25}$ — 21, nettement plus lévogyre que celui décrit antérieurement. Les spectres infrarouges de ces deux isomères, pris en solution dans le sulfure de carbone, ne présentent pas de différences appréciables entre 2 et 16 μ.

Reichstein nous ayant signalé (³) qu'il avait réussi à isomériser l'uzarigénine en 17 α-uzarigénine, il nous a paru intéressant, pour confirmer nos conclusions, de tenter d'isomériser la digitoxigénine en ménabégénine en utilisant la technique employée par ce savant. Nous avons maintenu pendant 6 h à 125° un mélange contenant 100 mg de digitoxigénine, 2,5 ml de diméthylformamide, 50 mg de paraphénolsulfonate de sodium et 50 mg d'acétate de sodium anhydre. Après refroidissement, la diméthylformamide a été distillée dans le vide; le résidu a été repris par l'eau, extrait au chloroforme et la solution chloroformique chromatographiée sur alumine. On a ainsi obtenu sans difficulté 30 mg d'un produit qui,

après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, s'est révélé identique à la ménabégénine. Le produit obtenu a un point de fusion et un R_f identiques à celui de la ménabégénine, il ne colore pas le réactif de Liebermann. Les spectres infrarouges du produit d'isomérisation et celui de la ménabégénine sont rigoureusement identiques et nettement différents de celui de la digitoxigénine.

En résumé, la ménabégénine est bien la 17 α-digitoxigénine ou, en nomenclature systématique, le 3 β, 14 β-dihydroxy (17 α) carda-20 (22) énolide.

(1) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2382.
(2) K. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1946, p. 718.
(3) Communication personnelle.

CYTOLOGIE. — *Pouvoir de réalisation et structure nucléaires en rapport avec la différenciation cellulaire.* Note de M. **Maurice Hocquette**, présentée par M. Roger Heim.

Dans de remarquables expériences, les biologistes Briggs et King [1], en utilisant comme matériel *Rana pipiens*, ont effectué le remplacement du noyau d'un œuf par un noyau provenant, soit d'une *morula* ou de l'hémisphère animal d'une *blastula*, soit d'une jeune *gastrula*, soit du chordo-mésoderme ou de l'endoderme (la région qui doit donner l'intestin moyen) d'une *gastrula* à un stade tel que la détermination du chordo-mésoderme et de l'endoderme soit réalisée. L'étude du sort des œufs ainsi traités montre que ceux qui ont reçu un noyau de chordo-mésoderme ou d'endoderme fournissent des embryons anormaux et à développement précocement interrompu alors que les autres se segmentent normalement et donnent des embryons complets. La différenciation cellulaire s'accompagne donc de modifications nucléaires intimes qui se manifestent par des déficiences embryonnaires. Les noyaux de *morula*, de *blastula*, de jeune *gastrula* n'ont pas subi de transformations ou n'ont éprouvé que des changements réversibles.

Briggs et King associent ces phénomènes essentiels à des aspects nucléaires. Les noyaux de l'hémisphère végétatif de la *blastula* issue d'un œuf à noyau d'endoderme se colorent moins intensément et ont la substance chromatique plus répartie à la limite nucléo-cytoplasmique que ceux de l'hémisphère animal (p. 285). Les noyaux de l'endoderme ont la chromatine localisée à la périphérie nucléaire. Ceux des embryons expérimentaux de « *blastula* d'endoderme » leur ressemblent aussi bien au pôle animal qu'au pôle végétatif (p. 286). Le noyau des cellules libres dans le blastocèle et parfois celui des cellules de la paroi de la *blastula* semble perdre toute structure chromosomiale et la chromatine se rassemble à la face interne de la limite nucléaire en un petit nombre de corps intensément Feulgen-positif (p. 286). D'autre part, les auteurs signalent à la fin de l'évolution des embryons expérimentaux l'existence de noyaux pycnotiques (p. 291) qui correspondent simplement à la mort de la cellule.

Il est évident que Briggs et King ont saisi des différences entre les noyaux interphasiques et les noyaux quiescents : les premiers, qu'ils appellent *normaux* avec la chromatine « distribuée dans tout le noyau et... un ou deux nucléoles » (p. 286), les seconds, du pôle végétatif de la *blastula* ou de la plupart des cellules des deux pôles des « *blastula* d'endoderme », à chromatine « localisée à la périphérie (p. 286), et laissant le centre relativement vide » (légende de la figure 21).

Nous avons examiné des tissus de larve de *Rana temporaria*, et, dans une même coupe, nous avons observé que dans les tissus à activité mitotique (cordon neural très jeune; tissu qui donnera des éléments conjonctifs et la paroi externe du tube digestif) le noyau est réticulé, à mailles lâches, à petits chromocentres assez nombreux et irréguliers tendant à s'allonger et à empâter les travées, à nucléole relativement volumineux, tandis que dans le noyau des tissus où la multiplication cellulaire est arrêtée (éléments musculaires, cellules à mucus de la base de l'épithélium digestif) le réticulum a presque complètement disparu, la chromatine est condensée en de volumineux chromocentres périphériques atteignant la taille du nucléole qui se discerne mal parmi eux. De plus, toute une gradation existe entre ces deux types de noyaux : mailles grossières, chromocentres peu nombreux relativement volumineux, nucléole plus important que le chromocentre le plus gros (cartilage de la chorde); réticulum faible, nombreux chromocentres équivalents de taille entre eux et avec le nucléole (paroi du tube digestif, paroi des tubes collecteurs urinaires); réticulum très grêle et nombreux petits chromocentres (tissu conjonctif péri-rénal).

Nous retrouvons ainsi des structures de noyaux interphasiques et quiescents, et de passage entre elles, que nous avons décrites chez les végétaux : celles qui mènent d'un noyau réticulé interphasique à un noyau quiescent presque aréticulé ([2]).

Et cette évolution structurale est, elle, dans tous les cas réversible.

Nous avons montré que le passage du noyau quiescent à l'état interphasique — qui est une condition absolue de la reprise de l'activité caryocinétique — s'effectuait sous l'influence des auxines ([3]) et, chez les végétaux au moins, il ne peut exister de dépendance entre les multiples structures nucléaires constatées et la potentialité du noyau qui les présente puisqu'il y a toujours retour à l'aspect interphasique avant la division et puisqu'une cellule différenciée peut, après un « rajeunissement » être non seulement à l'origine d'un organe constitué de toutes les sortes de tissus, mais aussi à celle d'un individu complet.

Briggs et King ont transplanté ou bien un noyau quiescent — c'est ce qui ressortirait de leur texte — et celui-ci a dû reprendre sous l'influence du cytoplasme jeune de l'œuf une structure réticulée avant d'entrer en division, ou bien un noyau interphasique. Il est évident qu'on ne peut, dans ces conditions, chercher un lien entre un aspect nucléaire et des dispositions au déclenchement de productions ontogéniques. La perte de capacités réalisatrices d'un noyau ne se traduirait donc pas morphologiquement. Elle résulterait, chez des groupes d'animaux, de transformations profondes non apparentes cytologiquement et actuellement indécelables.

L'omnipotentialité nucléaire ne se trouverait maintenue dans tout

l'individu que chez des végétaux — il n'est question ici que des végétaux supérieurs, mais cette conclusion pourrait sans doute, *a fortiori*, être étendue aux végétaux inférieurs — et pour des animaux — les Batraciens en particulier — que dans les premiers stades du développement.

(1) R. Briggs et Th. J. King, *J. morphology*, 100, 1957, p. 269-302, 28 figures.

(2) M. Hocquette, G. Lambert et M. Fovet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 815; M. Hocquette et J.-P. Brunel, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2132.

(3) M. Hocquette, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1697.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les relations entre le canal de Wolff et le développement du mésonephros et de la gonade chez l'embryon d'Oiseau.* Note (*) de Mlle **Simone Calame**, présentée par M. Robert Courrier.

Le canal de Wolff de l'embryon d'Oiseau est l'inducteur du mésonephros. La gonade se développe en l'absence du canal de Wolff et du mésonephros. Elle subit une différenciation sexuelle mâle ou femelle normale. Seule la taille de la gonade est légèrement réduite en l'absence de mésonephros.

Le canal de Wolff d'un embryon de Poulet se développe dans l'aire intermédiaire entre les somites et la lame latérale. Il est formé au stade 15 somites de la réunion d'éléments du pronephros situés entre le 9e et le 15e somites. Il poursuit au-delà du 15e somite une différenciation autonome, progressant caudalement au fur et à mesure de la différenciation des somites, de sorte que son extrémité caudale se trouve toujours, pour un stade donné, au niveau du dernier somite différencié. D'après certains auteurs, Boyden (1), Grünwald (2), le canal de Wolff induit sur son passage entre les 15e et 30e somites la différenciation de tubules mésonéphrétiques dans le mésenchyme mésonephrogéne. Toutefois Grünwald (3), sans obtenir de résultats décisifs, n'exclut pas la possibilité d'une autodifférenciation partielle de tubules mésonéphrétiques en l'absence du canal de Wolff.

On sait que chez les Batraciens Urodèles [Houillon (4)], l'absence du canal de Wolff n'empêche pas la formation d'amas de tubules mésonéphrétiques, tandis que, chez les Anoures, Van Gertruyden (5) et Cambar (6) suppriment toute différenciation de mésonephros par arrêt du canal de Wolff. Nous avons repris chez le Poulet la technique utilisée par Houillon, qui consiste à arrêter la progression du canal de Wolff en avant de la zone mésonéphrogène, en interposant un obstacle de tissu sur son passage, et nous avons étudié :

1. Les conséquences de l'arrêt du canal de Wolff sur la différenciation du mésonephros.

2. Les conséquences de l'absence du mésonephros sur le développement de la gonade.

1. *Arrêt du canal de Wolff et induction du mésonephros.* — 176 embryons ont été opérés, les uns à droite, les autres à gauche. La mortalité est de 60 %. Les embryons sont opérés à des stades variés, compris entre le stade 12 somites et le stade 23 somites. La majorité des embryons est opérée autour du stade 15 somites. Un bouchon de tissu compact (foie d'embryon de Poulet de 8 jours) est placé juste au-delà du dernier somite différencié et un peu latéralement.

Le canal de Wolff est arrêté dans 90 % des cas. Le bouchon de tissu n'empêche pas la différenciation normale du reste de l'embryon. Le somite

placé juste au-delà de l'aire opérée se différencie normalement. Lorsque l'opération est faite au-delà du stade 20 somites, il arrive que le tissu greffé bloque la formation de la veine omphalomésentérique ou de l'aorte dorsale, des phénomènes de suppléance interviennent alors. Dans tous les cas étudiés, le canal de Wolff étant arrêté à un certain niveau, le mésonephros existe jusqu'à ce niveau et jamais au-delà (*fig.* 1); lorsque le canal est seulement interrompu sur une certaine distance, à la suite d'une opération mal localisée, il n'y a pas de mésonephros à l'endroit où manque le canal. Le mésonephros se réorganise au-delà de cette zone, au niveau du canal de Wolff reconstitué. Le canal de Wolff est donc bien responsable de l'induction des tubules mésonéphrétiques dans l'aire mésonéphrogène.

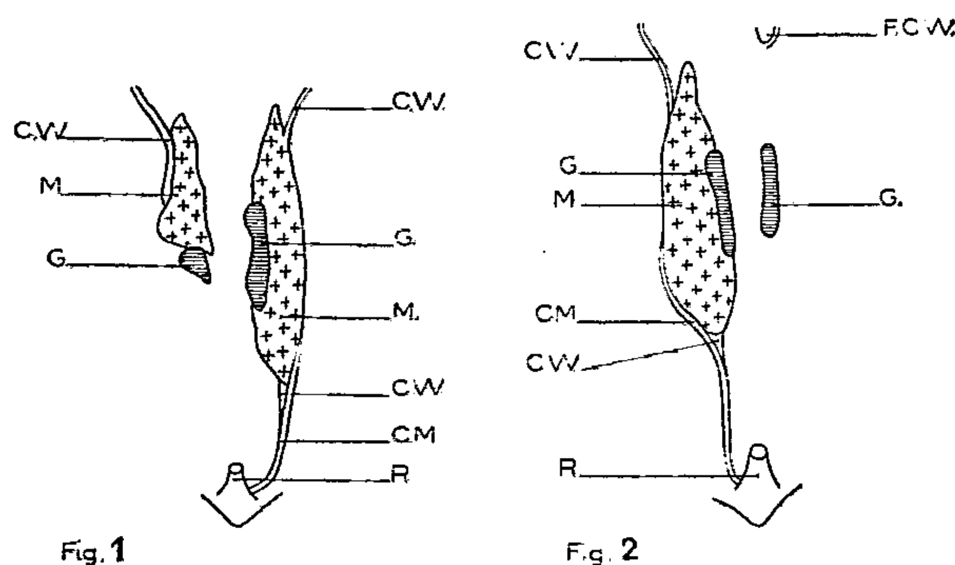


Fig. 1. — Induction du mésonephros par le canal de Wolff.
Embryon opéré au stade 22 somites, sacrifié à 7 jours.
L'obstacle a coupé en deux la gonade et empêché le développement d'une des parties.
Fig. 2. — Gonade différenciée en l'absence de mésonephros.
Embryon mâle sacrifié à 8 jours.
C. M., canal de Müller; C. W., canal de Wolff; F. C. W., fragment de canal de Wolff;
G., gonade; M., mésonephros; R., rectum.

Cependant, dans certains cas, on trouve, au-delà de la zone où le canal a été arrêté, quelques tubules différenciés. En effet le canal de Wolff n'est pas toujours arrêté d'une façon nette par l'obstacle de tissu. A la suite d'une localisation un peu trop antérieure de l'obstacle, il peut être placé juste au niveau de l'extrémité du canal et laisser passer quelques cellules terminales qui vont alors reconstituer un fragment de canal et induire quelques tubules.

Dans 4 cas sur 70, on trouve un amas de tubules plus important localisé au niveau inférieur de la gonade, alors que le canal de Wolff a été arrêté de façon rigoureuse 8 à 10 somites plus haut. Ces quatre cas constituent les seuls cas d'autodifférenciation rencontrés. L'amas de tubules formé dans ces conditions est toujours peu important par rapport à l'ensemble du mésonephros différencié dans des conditions normales.

2. *Conséquences de l'absence du mésonephros sur le développement de la gonade.* — Dans cette série d'expériences, nous avons opéré des embryons de Poulet entre le stade 14 somites et 17 somites. Les résultats portent sur 34 cas. Les embryons sont sacrifiés entre 4 et 11 jours. Nous obtenons

rarement une absence complète des tubules du mésonephros du côté opéré; en effet il existe toujours un fragment de canal en avant de la zone d'opération, au niveau duquel se forment quelques tubules. La gonade prenant naissance dans une zone comprise entre le 22e et le 26e somites, il est aisé d'arrêter le canal de Wolff bien antérieurement par rapport à cette zone et d'obtenir des embryons chez lesquels il n'existe aucun tubule différencié au niveau présumé de la gonade.

Dans ces conditions, la gonade existe dans 100 % des cas. Elle est normemalent différenciée (*fig.* 2). Ces résultats confirment de façon définitive les expériences de Grünwald [7].

TABLEAU DES RÉSULTATS.

Age	4-5 jours.	6 jours.	8-11 jours. Différenciation sexuelle.			
Stade de la gonade	bourrelet germinal. épithélium germinal,	sexuelle. Indifférence	♀		♂	
			d.	g.	d.	g.
Nombre de cas	8	14	3	4	2	4

La gonade du côté opéré est un peu plus petite que dans un embryon normal. C'est ainsi que les gonades mâles du côté opéré sont toujours un peu plus petites que du côté normal. La gonade gauche d'embryons femelles, opérés à gauche, est importante et bien différenciée, tandis que la gonade droite subit l'atrophie normale d'une gonade droite femelle.

Conclusion. — Le canal de Wolff est l'inducteur du mésonephros de l'embryon d'Oiseau; en son absence, il n'y a pas formation de mésonephros, sauf dans quelques cas rares, où quelques tubules peuvent cependant se différencier.

Le mésonephros ne joue pas un rôle primordial dans le développement de la gonade. En effet, en l'absence de canal de Wolff et de mésonephros, une gonade se développe. Les deux constituants, cortex et medulla, subissent une évolution normale femelle ou mâle. Seule la taille de la gonade est un peu réduite par rapport à la taille de la gonade d'un embryon normal.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) A. BOYDEN, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 24, 1927, p. 572.
(2) P. GRÜNWALD, *Roux' Arch.*, 136, 1937, p. 786.
(3) P. GRÜNWALD, *Physiol. Zööl.*, 15, 1942, p. 396.
(4) CH. HOUILLON, *Bull. Biol.*, 90, 1956, p. 359.
(5) J. VAN GERTRUYDEN, *Arch. Biol.*, 57, 1946, p. 145.
(6) R. CAMBAR, *Bull. Biol.*, 82, 1948, p. 214.
(7) P. GRÜNWALD, *Roux' Arch.*, 136, 1937, p. 786.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE. — *Glucides et lipides hépatiques chez le Rat pancréatectomisé totalement et maintenu à un niveau glycémique normal.* Note de MM. **René Agid** et **Pierre Mialhe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le Rat privé de pancréas présente des taux de glycogène et de lipides relativement élevés dans le foie. Si l'on ramène la glycémie à la normale par l'insuline, la concentration du glycogène hépatique n'est pas modifiée, mais le foie gras disparaît.

Nous avons signalé (1) que la teneur du foie en glycogène chez le Rat totalement privé de pancréas, d'abord pratiquement nulle, pouvait atteindre, quelques heures après l'intervention, des valeurs plus élevées que celles des animaux témoins normaux ou partiellement pancréatectomisés. Ce résultat, différent de ceux que la majorité des auteurs avait observés en particulier chez le Chien, n'avait pas manqué de nous étonner, et nous avons cherché à en préciser les modalités. Nous avons conclu que cette élévation du glycogène est à rapporter à l'absence des hormones pancréatiques et nous avons commencé par examiner ce qui se passe lorsqu'on fournit à l'animal opéré une des deux hormones manquantes, l'insuline. Nous avons recherché également l'influence de l'insuline sur la surcharge graisseuse du foie, étudiée histologiquement par Scow (2).

Les animaux d'expérience étaient des rattes d'un poids compris entre 120 et 160 g, normales, pancréatectomisées partiellement ou totalement suivant la technique de Scow. Les prélèvements ont été effectués chez des animaux à jeun depuis 48 h, soit 24 h après l'opération. Nous avons déterminé la glycémie, le glycogène et le glucose hépatiques, ainsi que les lipides totaux du foie.

Les rattes ont été divisées en quatre groupes : 1. normales; 2. pancréatectomisées partiellement; 3. pancréatectomisées totalement et 4. pancréatectomisées totalement et traitées par des injections horaires d'insuline de façon que leur glycémie reste normale. Chez ces animaux, on suit la glycémie toutes les heures pendant 24 h; la dose nécessaire varie de 1,8 à 6,3 milliunités d'insuline par 100 g et par heure (3). On retrouve, dans le groupe 3 (tableau I), des valeurs du glycogène hépatique plus élevées (700 mg % en moyenne) que dans le groupe 1 (250 mg %) et que dans le groupe 2 (138 mg %). Dans le groupe 4, maintenu en normoglycémie par ces faibles doses d'insuline, les valeurs du glycogène hépatique sont très analogues à celles des animaux seulement dépancréatés. Dans les quatre groupes, le glucose libre du foie varie dans le même sens que la glycémie. L'insuline n'accuse donc pas, aux doses utilisées, le processus de néoformation du glycogène.

Les lipides totaux du foie des rattes pancréatectomisées ont, dans cinq cas sur neuf, des valeurs doubles ou triples (14 à 22 %) de celles des

animaux normaux ou partiellement dépancréatés (5 à 10 %) : l'infiltration graisseuse du foie peut donc être très précoce. Les 16 animaux dépancréatés traités par l'insuline et dont la glycémie reste normale ne présentent pratiquement pas de foie gras.

TABLEAU I.

Valeur de la glycémie, du glucose, du glycogène hépatiques et des lipides totaux du foie dans les quatre groupes d'animaux étudiés.

Nos.	Glycémie (mg %).	Glucose foie (mg %).	Glycogène (mg %).	Lipides (g %).
Pancréatectomisés totalement.				
217.....	603	648	895	14,9
223.....	352	360	395	22,6
228.....	352	365	322	16,6
237.....	509	384	714	10,76
263.....	391	387	513	13,75
291.....	524	598	905	6,25
294.....	442	275	260	6,90
298.....	408	214	1 050	7,75
310.....	-	473	.715	17,35
Pancréatectomisés partiellement.				
225.....	99	246	152	8,20
277.....	88	153	40	6,44
278.....	179	230	128	7,23
284.....	97	206	115	6,25
290.....	88	195	118	6,92
Normaux.				
238.....	83	127	463	6,85
292.....	74	-	190	7,34
295.....	86	124	143	7,90
361 (*)..	84	121	55	10,50
363 (*)..	113	123	105	9,00
364 (*)..	-	74	34	5,23

Nos.	Glycémie (mg %).	Glucose foie (mg %).	Glycogène (mg %).	Lipides (g %).
Pancréatectomisés totalement + insuline.				
265.....	70	157	566	6,96
275.....	83	215	908	9,34
276.....	61	172	1 300	9,10
282.....	93	211	407	11,25
283.....	73	191	1 100	6,70
299.....	92	165	750	8,10
300.....	81	183	812	7,50
308.....	62	207	683	12,25
309.....	129	212	425	8,16
326.....	72	138	890	10,00
339.....	99	185	1 160	7,40
341.....	81	108	834	6,64
359.....	56	-	-	7,7
360.....	72	-	-	5,9

(*) Rattes normales opérées à blanc et ayant subi les mêmes prises de sang que les animaux opérés.

L'élévation paradoxale du glycogène hépatique observée dans un grand nombre de cas après pancréatectomie totale n'est pas facile à interpréter. Divers auteurs ont d'ailleurs signalé des taux importants de glycogène dans le foie d'animaux diabétiques : Russel et Levine ([4]), chez le Rat traité à l'alloxane et chez le Chat pancréatectomisé; Blomback et all. ([5]) chez la Brebis dépancréatée. Le taux du glycogène hépatique après pancréatectomie doit donc dépendre encore de l'état endocrinien résiduel de l'animal (ce qui expliquerait aussi les variations individuelles qu'on observe).

Nos expériences montrent : 1° que le taux de glycogène est indépendant de la valeur glycémique, et 2° que l'insuline n'est pas indispensable à la

formation du glycogène hépatique du Rat pancréatectomisé à jeun, et qu'aux doses utilisées elle ne la favorise guère. Cependant, il faut remarquer que les animaux sans pancréas ont été traités uniquement par l'insuline; or, nous ignorons l'importance de la sécrétion de glucagon chez le Rat. Dans ces conditions, on ne peut affirmer que les doses d'insuline administrées correspondent à la sécrétion normale du pancréas. Comme le glucagon possède une action glycogénolytique puissante, on peut penser que la présence de quantités appréciables de glycogène dans le foie est à rapporter à l'absence de glucagon chez les animaux totalement dépancréatés.

Une autre hypothèse doit être également envisagée : la prédominance de la corticosurrénale en l'absence du pancréas peut favoriser la formation du glycogène, à partir des protéines et des graisses. Cette hypothèse est en accord avec le fait que la surrénale est indispensable à l'action glycogénique du Nembutal chez ces mêmes animaux [6].

Enfin, nous confirmons l'apparition très précoce d'un foie gras chez le Rat privé de pancréas. Les faibles doses d'insuline que nous avons utilisées suffisent à empêcher la surcharge graisseuse du foie dans ces expériences de courte durée. Scow [2] avait de même observé la disparition du foie gras chez les rats sans pancréas nourris et traités par des doses élevées d'insuline.

En conclusion, le traitement des rats sans pancréas par des doses d'insuline juste suffisantes pour maintenir une glycémie normale ne modifie pas la concentration relativement élevée du glycogène hépatique, mais empêche l'infiltration graisseuse du foie.

(1) R. AGID et P. MIALHE, *J. Physiol.* (Paris), 50, 1958, p. 102.
(2) R. O. SCOW, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 359.
(3) R. AGID et P. MIALHE, *J. Physiol.* (Paris) (sous presse).
(4) RUSSEL et LÉVINE, *Ann. Rev. Physiol.*, 13, 1951.
(5) BLOMBACK et all., *Acta Physiol. Scand.*, 29, 1953, p. 170.
(6) R. AGID et P. MIALHE, *J. Physiol.* (Paris) (sous presse).

PHYSIOLOGIE. — *La température-limite de réchauffement spontané du Lapin rendu hypothermique par l'association magnésium-insuline.* Note de M. **Pierre Binet**, présentée par M. Léon Binet.

Si la température du Lapin est amenée au-dessous de + 24°,5, l'animal ne peut pas se réchauffer spontanément et il meurt au bout d'un temps plus ou moins long. Il est donc nécessaire de le réchauffer artificiellement jusqu'à + 25 ou + 26° si l'on veut qu'il retrouve ensuite sa température normale et survive. La comparaison avec l'hibernant est discutée, et le rôle du magnésium précisé.

L'administration lente, au Lapin, par la voie veineuse, d'une solution de chlorure de magnésium isotonique au plasma et contenant de l'insuline, amène progressivement une hypothermie si l'expérience est réalisée dans une ambiance froide ([1]). Nous nous sommes proposé de rechercher jusqu'à quelle limite de température le réchauffement spontané de l'animal est possible. Nous avons constaté que si l'hypothermie provoquée est modérée (température rectale amenée à + 29° par exemple), ce qui peut être obtenu soit en opérant dans une chambre peu refroidie (+ 12°) soit, pendant un temps plus court, à + 4°, l'animal peut ensuite, sans précaution spéciale, se réchauffer spontanément; il suffit pour cela d'arrêter l'injection, de sortir l'animal de la chambre froide et de le mettre dans une animalerie à + 22°. Le réchauffement débute après un temps plus ou moins long correspondant au temps nécessaire pour que la teneur du plasma en magnésium baisse, par excrétion, de façon notable. Il en est ainsi pour des hypothermies atteignant + 24°,5 environ.

Mais si le séjour en chambre froide et l'administration de magnésium-insuline sont suffisamment prolongés, la température du Lapin peut descendre largement au-dessous de cette limite, par exemple jusqu'à + 18°. Si alors l'expérience est arrêtée, et le Lapin remis dans l'animalerie à + 22°, un réchauffement passif est observé qui amène la température de l'animal à + 23° en général, parfois même à + 27°, mais pas au-delà et la mort survient au bout d'un temps plus ou moins long pouvant atteindre 36 à 45 h. Le réchauffement spontané du Lapin n'est donc plus possible si sa température est tombée au-dessous de + 24°,5 environ.

Par contre, si l'animal refroidi à + 19°, et alors que la teneur de son plasma en magnésium est encore très élevée (200 mg/l et plus), est placé aussitôt sa sortie de la chambre froide, dans une chambre chaude à + 37° ou + 39°, il se réchauffe passivement assez rapidement et sa température atteint + 26° en 2 h. Il peut alors être remis dans l'animalerie à + 22° et poursuit spontanément son réchauffement. En général, moins de 12 h après sa sortie de la chambre froide, sa température est redevenue normale et sa survie est assurée.

Or J. Lefèvre ([2]) donne précisément la température de + 25° comme

étant, pour l'homéotherme « forcé par le froid » et notamment le Lapin, celle au-dessous de laquelle la vie est définitivement compromise. Il indique que l'animal refroidi à + 19 ou + 20° doit, pour survivre, être ramené artificiellement à + 25 ou + 26° à l'aide de bains progressivement chauffés et avec de grandes précautions; ensuite il peut achever lui-même son réchauffement. Dans les expériences de cet auteur, le refroidissement de l'animal est obtenu par immersion dans des bains froids, l'animal est « forcé par le froid », les possibilités de sa thermorégulation sont dépassées. Mais dans nos expériences, le refroidissement de l'animal est obtenu d'une manière toute différente. Ici la thermorégulation n'est pas dépassée, mais inhibée par le magnésium, de sorte que l'animal se refroidit sans lutte, sans épuisement, comme l'hibernant à l'automne.

Le magnésium bloque donc la thermorégulation, mais ne modifie pas la température-limite de réchauffement du Lapin, qui reste nettement plus élevée que celle de l'hibernant.

Ch. Kayser et G. Hiebel ([3]) considèrent que l'hibernant est caractérisé par l'existence dans son organisme de modifications endocriniennes saisonnières et par une constitution particulière de son système nerveux, très résistant aux basses températures. Ces deux caractéristiques le différencient de l'homéotherme permanent.

Or, l'augmentation du taux du magnésium plasmatique et l'hypoglycémie sont observées chez le Hérisson en hibernation ([4]). Ces modifications biologiques, reproductibles chez le Lapin par l'association magnésium-insuline, entraînent l'hypothermie. Dès lors ces variations du magnésium plasmatique et de la glycémie de l'hibernant pourraient être considérées comme des conséquences des variations endocrines observées, et comme la cause de leur hypothermie. Mais, c'est grâce à la constitution physiologique différente de leur système nerveux, non reproductible chez le Lapin, que les hibernants supportent les fortes hypothermies et peuvent se réchauffer spontanément à partir de températures bien inférieures à + 25°.

([1]) L. Binet et P. Binet, *Bull. Acad. Méd.*, 138, 1954, p. 395.
([2]) J. Lefèvre *in* G. H. Roger et L. Binet, *Traité de Physiologie*, 8, p. 483.
([3]) *Presse médicale*, 60, 1952, p. 1699.
([4]) P. Suomalainen, *Nature*, 141, 1938, p. 471.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine de Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude expérimentale du comportement phonatoire des cordes vocales par la glottographie électrique.* Note de MM. **Philippe Fabre**, **Raoul Husson** et **Robert Roëlens**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La glottographie électrique est le seul moyen actuel d'obtenir le décours exact en fonction du temps des mouvements glottiques pendant la phonation. L'étude expérimentale systématique de tous les facteurs susceptibles d'influer sur ce décours met en évidence le rôle primordial du tonus glottique et, secondairement, de l'impédance ramenée par le pavillon pharyngo-buccal.

1. Les variations périodiques, provoquées par les mouvements rapides des cordes vocales, de l'intensité d'un courant de haute fréquence traversant transversalement le larynx pendant la phonation, permettent d'obtenir, sur l'écran cathodique, le décours des ouvertures et des fermetures glottiques en fonction du temps. Cette méthode, imaginée par l'un de nous ([1]), et appelée *glottographie électrique*, est la seule qui permette actuellement d'obtenir l'enregistrement direct de ce décours. Dès le début, une étude comparée des glottogrammes et des phonogrammes des voyelles chantées fut ainsi réalisée par l'un de nous et quelques particularités des courbes dès lors mises en évidence ([2]).

2. En mars et avril 1959, nous avons précisé le décours des glottogrammes, au laboratoire de Physique biologique de la Faculté de Médecine de Lille et au laboratoire de Physiologie de la Sorbonne, en faisant varier tous les facteurs de la production vocale susceptibles d'influer sur le comportement phonatoire de la glotte. Les séries de glottogrammes à comparer (de 180 à 200) étaient prises sur un même sujet et dans des conditions identiques.

Nous avons comparé ainsi les glottogrammes de sons tenus (chantés) émis : 1° à intensité seule variable; 2° à hauteur seule variable; 3° à impédance ramenée par le pavillon pharyngo-buccal seule variable (*a.* sur sons très-graves; *b.* sur sons très-aigus; *c.* sur sons pianissimos; *d.* sur sons fortissimos); 4° pendant l'exécution d'un changement de registre; 5° pendant l'exécution de la « couverture d'un son ouvert »; 6° à voyelle seule variable; 7° enfin en faisant varier la conduite phonatoire (ou technique vocale) adoptée par le sujet (*a.* sur sons très-graves; *b.* sur sons très-aigus; *c.* sur sons pianissimos; *d.* sur sons fortissimos).

3. L'étude des 13 séries de glottogrammes ainsi obtenues pour chaque sujet met en évidence les premiers résultats suivants :

1° La hauteur, à elle seule, n'influe pratiquement pas sur le décours des mouvements glottiques.

2° L'intensité modifie le décours de la façon suivante : dans le pianissimo, la phase d'écartement est courte, la phase de rapprochement longue et la phase d'accolement courte; dans le fortissimo, la phase d'écartement

devient plus longue, la phase de rapprochement beaucoup plus courte et la phase d'accolement longue.

3° L'impédance ramenée par le pavillon pharyngo-buccal diminue la phase d'écartement et celle d'accolement, et augmente celle de rapprochement ([3]).

4° Le passage à un registre supérieur diminue la durée de la phase d'accolement, qui peut s'annuler.

5° L'exécution de la couverture d'un son ouvert agit comme le changement de voyelle correspondant.

6° Tout changement de voyelle se traduit de la même façon que la modification de l'impédance ramenée correspondante.

7° Toute modification de la conduite phonatoire adoptée par le sujet se traduit de la même façon que la modification de l'impédance ramenée corrélative.

4. Ces résultats établissent que :

1° Le facteur prédominant, qui conditionne le décours des mouvements glottiques, est de beaucoup l'état neuro-musculaire instantané du sphincter glottique.

2° Le second facteur, qui intervient subsidiairement, est l'impédance ramenée par le pavillon pharyngo-buccal, qui élève la pression intraglottique et le tonus du sphincter.

5. Des irrégularités du décours des mouvements glottiques apparaissent parfois, ayant l'aspect de modifications brusques de la pente des glottogrammes, ou l'aspect de petites saillies de la courbe en phase d'écartement ou de rapprochement ([4]). Nous leur avons donné le nom d'incidents *dicrotiques*. Ils n'apparaissent, en phonation normale, que lorsque deux conditions (nécessaires, mais non suffisantes) sont réalisées simultanément : *a*. un tonus glottique suffisamment élevé; *b*. une impédance ramenée très-faible. De ce fait, on ne les observe que sur des sons très-graves, émis à grande ouverture buccale et avec une forte constriction glottique.

Les affections catarrhales légères du sphincter les font apparaître immédiatement.

Elles paraissent traduire l'apparition de dyssymétrie dans le comportement temporel et neuro-musculaire des deux cordes vocales.

([1]) PH. FABRE, *Bull. Acad. Nat. Médec.*, nos 3-4, 1957, p. 66.

([2]) PH. FABRE, *Ann. d'Oto-Laryng.*, 75, nos 10-11, 1958, p. 767.

([3]) Ce décours avait déjà été exploré par Rolf Timcke, en 1956, à l'aide de mesures visuelles exécutées sur un sujet émettant toujours le même son, en observant sa glotte avec un stroboscope synchronisé et en faisant varier la phase d'immobilisation réalisée; mais chaque période apparente n'était que la synthèse d'un très grand nombre de périodes réelles, pouvant différer entre elles par quelque particularité inobservable. R. TIMCKE, *Revue de Laryng. Portmann*, Supplementum de juillet 1957, p. 619-624.

([4]) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2034.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la mise en jeu de deux mécanismes à expression électro-encéphalographique différente au cours du sommeil physiologique chez le Chat.* Note (*) de MM. **Michel Jouvet**, **François Michel** et **Jean Courjon**, transmise par M. Henri Hermann.

L'étude E. E. G. de chats chroniques intacts, décortiqués et mésencéphaliques, permet de distinguer deux mécanismes différents responsables du sommeil physiologique, l'un d'origine télencéphalique agissant sur le système activateur ascendant, l'autre, d'origine rhombencéphalique agissant sur le système γ.

L'activité électrique du sommeil physiologique a été étudiée sur 30 chats chroniques, intacts, décortiqués et mésencéphaliques porteurs d'électrodes corticales et sous-corticales.

1. Chez l'animal intact (*fig.* A) on peut distinguer deux stades :

A. *L'endormissement et le sommeil profond* sont caractérisés par l'invasion du cortex et du méso-diencéphale par des fuseaux, puis des ondes lentes, tandis que l'activité hippocampique présente des pointes de haut voltage. L'activité pontique demeure rapide, tandis que l'activité E. M. G. [1] reste modérée.

B. *Stade paradoxal.* — Sa durée est brève (5 à 15 mn). Il fait suite à la première phase et ne s'observe que 4 ou 5 fois en 6 h environ. Il se caractérise par l'apparition *soudaine* d'une activité corticale méso-diencéphalique et rhinencéphalique rapide comparable à celle de l'animal éveillé. Par contre, les électrodes rhombencéphaliques recueillent une activité de « fuseaux » de grande amplitude. L'activité E. M. G. est alors nulle. L'animal conserve la même posture de sommeil, les membranes nictitantes recouvrent toujours ses globes oculaires; le seuil d'éveil par une stimulation acoustique augmente par rapport à la première phase. Spontanément, soit sous l'influence d'une stimulation extérieure, l'animal peut revenir au stade antérieur ou s'éveiller.

2. Chez l'animal néo-décortiqué (*fig.* B). — La première phase est différente. Aucun fuseau ni onde lente n'apparaissent au niveau du méso-diencéphale qui reste rapide de façon permanente alors que le rhinencéphale présente une activité de pointes. La phase paradoxale se traduit par l'apparition de fuseaux au niveau de la F. R. [2] pontique, et d'une activité rapide rhinencéphalique. Il suffit de respecter une surface minime de néocortex pour que le tracé E. E. G. [3] soit comparable à celui de l'animal intact.

3. Chez l'animal mésencéphalique (*fig.* C). — L'activité *en avant* de la section est celle du « cerveau isolé » [4]. *En arrière*, l'activité mésencéphalique reste constamment rapide, et seul s'objective le stade « paradoxal » par l'apparition de fuseaux au niveau de la F. R. pontique et la disparition de toute activité E. M. G. Ce stade qui correspond au sommeil de l'animal mésencéphalique apparaît périodiquement. Il suffit de respecter

un pont étroit reliant les étages méso et diencéphaliques pour voir apparaître les deux stades décrits sur l'animal « intact ».

Ces faits suggèrent les interprétations suivantes : La première phase traduit la mise en jeu d'un système inhibiteur dont le cortex est l'élément indispensable. Il inhibe de façon active le système réticulaire activateur (⁷)

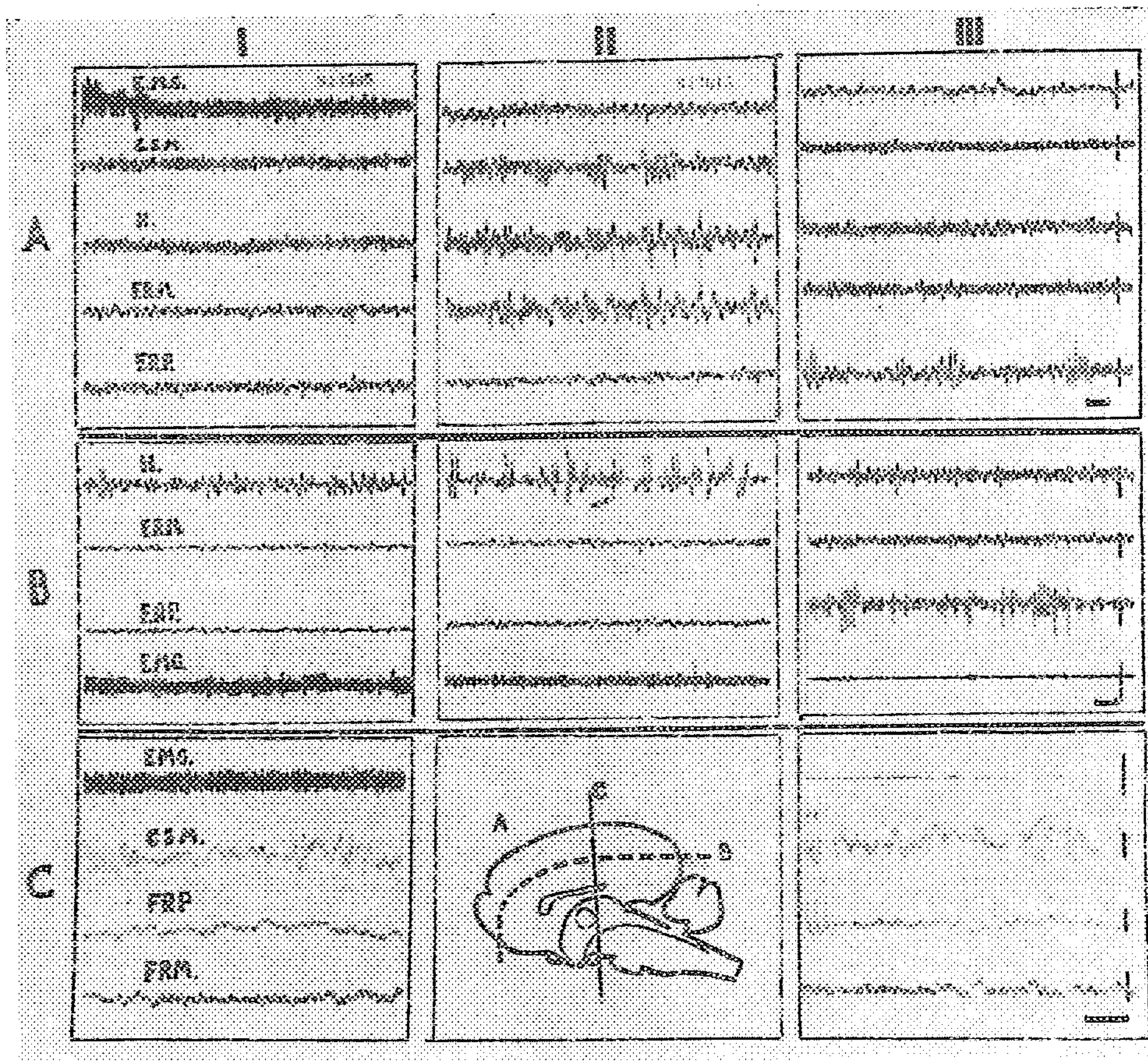


Fig. 1.

A. Chat intact; B. Chat décortiqué; C. Chat mésencéphalique.
I. État de veille; II. Première phase du sommeil; III. Phase paradoxale du sommeil.
E. M. G., des muscles de la nuque; C. S. M., cortex sensori-moteur; H. hippocampe ventral;
F. R. M., F. R. mésencéphalique; F. R. P., F. R. pontique (*nucleus reticularis pontis caudalis*).
Calibrage : 1 s, 50 μV (noter la vitesse double en C).

car le seuil d'éveil par stimulation directe de la F. R. mésencéphalique augmente au fur et à mesure de l'invasion du mésencéphale par les ondes lentes. Cette phase d'origine télencéphalique peut être mise en jeu, soit par la réduction des afférences sensorielles, soit par des processus « d'inhibition supra-liminale ». Elle s'intègre ainsi dans l'ensemble des processus plastiques qui conditionnent les relations entre le système nerveux et le milieu extérieur. Sur cette seule phase, peuvent être mis en évidence des phénomènes d'apprentissage (habituation de la réaction d'éveil) (⁵).

La phase paradoxale dépend d'un mécanisme différent et relativement indépendant du premier, car, si elle fait suite à la première phase chez l'animal intact, elle apparaît isolément chez l'animal mésencéphalique, et semble traduire l'activité d'un « *archéo-sommeil* ». Sa périodicité fait supposer l'intervention du milieu intérieur. L'extinction de toute activité tonique musculaire peut s'expliquer par l'inhibition de la F. R. facilitatrice descendante ([6]) qui se traduit par l'apparition de « fuseaux » au niveau du noyau *reticularis pontis caudalis*. Ce contrôle inhibiteur s'exerce surtout sur les moto-neurones γ. En plus de ce critère, l'augmentation du seuil d'éveil semble un argument supplémentaire pour suggérer que cette deuxième phase du sommeil est plus « profonde » que la précédente. C'est pourquoi l'activité rapide méso-diencéphalo-corticale apparaît *paradoxale*.

Le déclenchement d'une activité rapide au niveau du système réticulaire ascendant alors que la F. R. facilitatrice descendante est inhibée démontre la possibilité d'indépendance fonctionnelle de structures différentes au sein de la F. R.

Il semble donc qu'on puisse opposer au cours du sommeil physiologique deux stades différents : l'un de sommeil cérébral dépendant du milieu extérieur, nécessitant le télencéphale, avec conservation d'un certain niveau d'activité tonique périphérique; l'autre, plus archaïque, sous la dépendance du milieu intérieur d'origine rhombencéphalique, avec suppression de toute activité tonique et conservation d'une activité cérébrale.

(*) Séance du 20 mai 1959.
([1]) Électromyographique.
([2]) Formation réticulée.
([3]) Électroencéphalographique.
([4]) F. Bremer, *C. R. Soc. Biol.*, 118, 1935, p. 1235 et 1244.
([5]) M. Jouvet et F. Michel, *J. Physiol.*, 1959 (sous presse).
([6]) H. W. Magoun, *Physiol. Rev.*, 30, 1950, p. 459 et 474.
([7]) C. Moruzzi et H. W. Magoun, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 1, 1949, p. 455 et 473.

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Les cellules du lobe glandulaire de l'hypophyse chez la Tortue terrestre* (Testudo mauritanica). Note (*) de MM. **Georges Grignon** et **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypophyse de *Testudo mauritanica* contient cinq catégories de cellules chromophiles. Trois cellules acidophiles dont l'une réagit en outre fortement au PAS et deux cellules basophiles correspondant aux éléments β et γ des Mammifères.

La cytologie hypophysaire a été peu explorée jusqu'ici chez les Reptiles et, à l'exception d'un travail de Gabe (1), elle a été uniquement étudiée par les méthodes trichromiques classiques. De plus, les recherches qui s'y rapportent n'ont guère été effectuées que chez les Lacertiliens et les Ophidiens tandis que les Chéloniens ont été négligés.

Pour combler cette lacune, nous avons entrepris une étude systématique de l'hypophyse d'une tortue terrestre, *Testudo mauritanica*, au cours du cycle annuel et dans diverses conditions expérimentales : castration, administration d'œstrogènes, de gonadotrophine, thyroïdectomie, administration d'antithyroïdiens, de thyroxine, de cortisone et d'ACTH (2).

Chez cette tortue, nous avons mis en évidence cinq formes chromophiles distinctes : en effet, nous avons constaté l'existence de trois cellules acidophiles et de deux cellules basophiles.

La présence de deux cellules acidophiles a été signalée par tous les auteurs qui ont étudié l'hypophyse des Reptiles. L'une correspond évidemment à la cellule α classique tandis que l'autre a été décrite comme un élément carminophile au trichromique d'Heidenhain. Elle se caractériserait, en outre, par sa localisation topographique très nette, apparemment postérieure chez les Lacertiliens et antérieure chez les Ophidiens [Atland (3), Poris et Charipper (4), Miller (5), Hartman (6), Cieslak (7), Wingstrand (8)]. Nous avons retrouvé sans difficulté cette dernière cellule chez la Tortue. Mais en réalité, il s'agit d'éléments à granulations mucoprotidiques.

Ces éléments s'observent essentiellement dans la région antérieure de la glande où ils manifestent une tendance à prendre une disposition palissadique le long des sinusoïdes, tandis que les cellules α prédominent dans la région postérieure du lobe glandulaire. Comme les cellules α, ils manifestent des propriétés acidophiles indubitables, ils sont carminophiles au trichromique d'Heidenhain et se colorent en pourpre violacé au Cleveland-Wolfe mais ils s'en distinguent toutefois par leur affinité très accusée pour le PAS (9) et ils affectent une teinte rouge brique lorsque ce dernier est associé à l'orange G. Ces cellules sont, en outre, positives à la résorcine-fuchsine et comme l'a vu Gabe, elles réagissent fortement à la réaction de Barrnett-Seligman pour la mise en évidence des groupements disulfures.

Habituellement, elles ne manifestent d'affinité ni pour l'aldéhyde-fuchsine ni pour le bleu Alcian et ne montrent pas de propriétés chromotropes vis-à-vis du bleu de toluidine. Elles se comportent donc apparemment comme les éléments que l'un de nous a désignés sous le nom de cellules γ chez les Mammifères [Herlant ([10])]. Signalons cependant que chez certains animaux, elles possèdent des caractères plus amphophiles que chez d'autres et peuvent se colorer légèrement par le bleu Alcian ou l'aldéhyde-fuchsine. Comme les cellules γ chez les Mammifères, elles deviennent fortement chromotropes après sulfonation.

Chez les Mammifères, de multiples arguments permettent d'attribuer la sécrétion de LH ([11]) aux cellules γ. Mais la signification fonctionnelle de leurs homologues chez la Tortue n'apparaît pas aussi clairement, indubitablement ces cellules sont de taille plus réduite et leur chromophilie est plus faible en hiver qu'au cours de la phase d'activité sexuelle, toutefois leur présence demeure constante et elles se voient déjà chez des individus impubères, elles ne se vacuolisent guère sous l'influence de la castration et ce n'est qu'à la suite d'un traitement prolongé par les œstrogènes que nous avons constaté à leur niveau des signes de dégranulation.

La troisième forme acidophile est normalement moins apparente; comme la précédente, elle prédomine dans la région antérieure de la glande. Elle occupe fréquemment la région centrale de cordons bordés d'éléments γ. Au Cleveland-Wolfe, elle affecte une érythrosinophilie plus marquée que les cellules α, c'est le seul caractère distinctif que nous puissions lui attribuer. Elle diffère, en outre, de ces dernières par le fait qu'elle ne se dégranule pas sous l'influence des antithyroïdiens et devient dès lors très apparente chez les animaux ainsi traités. Les cellules appartenant à cette catégorie s'hypertrophient nettement au cours de la phase d'activité sexuelle et manifestent à ce moment des signes de dégranulation, mais leur rôle nous demeure encore inconnu. Bien qu'elles fassent songer aux cellules de lactation des Mammifères, nous ne possédons aucun argument qui nous permette de leur attribuer cette fonction chez la Tortue.

Les cellules basophiles de la Tortue manifestent une localisation bien précise, d'une part, elles entourent l'hypophyse d'une coque périphérique et, d'autre part, elles forment une série d'îlots éparpillés dans le parenchyme de la glande. Bien qu'à ce niveau, elles soient étroitement mêlées et semblent de ce fait présenter une origine commune, on en distingue deux catégories qui paraissent bien correspondre aux éléments β et δ des Mammifères. Les premières apparaissent en violacé au Cleveland-Wolfe, elles sont roses ou même très légèrement rouge brique au PAS orange, elles réagissent à l'aldéhyde-fuchsine et au bleu Alcian à pH 0,2 mais plus faiblement que les secondes qui possèdent manifestement des propriétés beaucoup plus acides. Ces dernières se colorent en bleu ciel au Cleveland-Wolfe et présentent une affinité nettement plus marquée pour l'aldéhyde-fuchsine et le bleu Alcian.

Leur identité respective avec les cellules β et δ des Mammifères se confirme par le fait que les unes se vacuolisent chez les animaux castrés tandis que les autres s'hypertrophient et subissent une vacuolisation très accusée à la suite de la thyroïdectomie ou de l'administration d'antithyroïdiens.

(*) Séance du 11 mai 1959.
(1) M. GABE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2157.
(2) Hormone cortitrope.
(3) P. D. ATLAND, *Anat. Rec.*, 74, 1939, p. 109.
(4) E. G. PORIS et H. O. CHARIPPER, *Anat. Rec.*, 72, 1938, p. 473.
(5) M. H. MILLER, *Univ. Californ. Publ. Zool.*, 47, 1948, p. 225.
(6) J. F. HARTMANN, *Amer. J. Anat.*, 74, 1944, p. 121.
(7) E. S. CIESLAK, *Physiol. Zool.*, 18, 1945, p. 299.
(8) K. J. WINGSTRAND, *Structure of Avian Pituitary C. W. K. Gleerup.*, Lund, 1951.
(9) Acide périodique Schift.
(10) M. HERLANT, *Ann. d'Histoch.* (sous presse).
(11) Hormone de luteinisation.

NUTRITION. — *Étude des taux de phosphore inorganique, calcium total et magnésium total dans le sérum d'agneaux, de la naissance à l'âge de six mois.* Note (*) de MM. **André Charton**, **Paul Faye**, Mlles **Annick Hervy** et **Christiane Lefrançois**, présentée par M. Clément Bressou.

Les résultats de dosages du *calcium total* et du *magnésium total* dans le sérum d'agneau peuvent être interprétés sans qu'il soit nécessaire de tenir compte de l'âge du sujet. Pour l'interprétation des résultats relatifs au *phosphore inorganique* au contraire, il est indispensable de préciser l'âge, à un mois près, des sujets étudiés.

Au cours d'une précédente étude, dont le but était de définir les limites normales de fluctuation des teneurs en phosphore inorganique, calcium total et magnésium total du sérum de brebis au cours d'un cycle d'élevage, vingt-deux brebis ont été utilisées. Dix-neuf de ces brebis ayant agnelé normalement, il a été possible de poursuivre chez leurs agneaux une étude similaire durant 8 mois environ. Les résultats obtenus (214 pour le phosphore, 113 pour le calcium, 131 pour le magnésium) ont été groupés, par rapport à l'âge des agneaux, par classes de quinze jours pour le phosphore et le calcium, d'un mois pour le magnésium.

Phosphore inorganique. — Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Age (en quinzaines)...	1re.	2e.	3e.	4e.	5e.	6e.	7e.	8.	9e.	10e.	11e.	12e.	Suiv.
Moyenne arithmétique (en mg pour 100 ml).....	10	10,8	10,4	9,6	9,7	7,6	7,7	7,3	6,8	6,1	6,1	6,0	5,7
Écart-type (±)...........	1,8	1,5	1,3	1,3	1,6	1,7	1,6	1,5	1,1	0,8	1,8	0,7	0,5
Nombre de données.......	7	28	24	29	28	18	20	11	15	12	9	7	6
Chiffres extrêmes.........	12,6	13,3	12,4	12,1	15,2	11,1	10,3	9,3	8,9	9,2	6,8	7,3	-
	5,7	8	7,8	6,6	5,1	5	4,7	5,2	4,5	3	5,2	3,3	-

Après un maximum atteint au cours de la deuxième quinzaine et dont la valeur (10,8 mg) est le double de celle observée chez la Brebis (5,8 mg), le taux de phosphore inorganique décroît régulièrement dans le sérum de l'agneau et rejoint celui de la brebis vers le sixième mois.

L'écart-type dans chaque classe d'âge, les écarts entre moyenne et taux extrêmes relevés chez des agneaux cependant sains, sont importants : les résultats éventuellement fournis par des agneaux atteints de troubles nettement définis ne peuvent être interprétés que relativement à une fluctuation normale d'amplitude considérable.

Calcium total :

Age (en quinzaines)...	1re.	2e.	3e.	4e.	5e.	6e.	7e.	8e.	9e.	10e.	11e.	12e.
Moyenne arithmétique (en mg pour 100 ml).....	11,9	10,9	12,0	11,1	10,7	10,2	11,2	10,2	10,7	11,4	10,1	10,9
Écart type (±)...........	0,6	0,1	0,9	1,2	1,1	1,3	1,2	1,5	0,9	0,8	0,6	0,3
Nombre de mesures.......	5	6	11	14	12	21	10	16	7	3	4	4
Chiffres extrêmes.........	13,2	12,5	13,9	12,6	12,3	13,7	12,5	12	12	12,2	10,8	11,3
	10,5	10	10,9	7,6	8,6	9,2	8,6	6,5	9,5	10,5	9,5	10,3

Le taux moyen du calcium total, entre la naissance et six mois, ne s'écarte pas significativement de celui de l'adulte; la dispersion des résultats autour de la moyenne est moins importante qu'elle ne l'est pour le phosphore total.

Rapport Ca/P. — Seuls ont été retenus, pour l'étude du rapport calcium/phosphore, les résultats fournis par les analyses des sérums dans

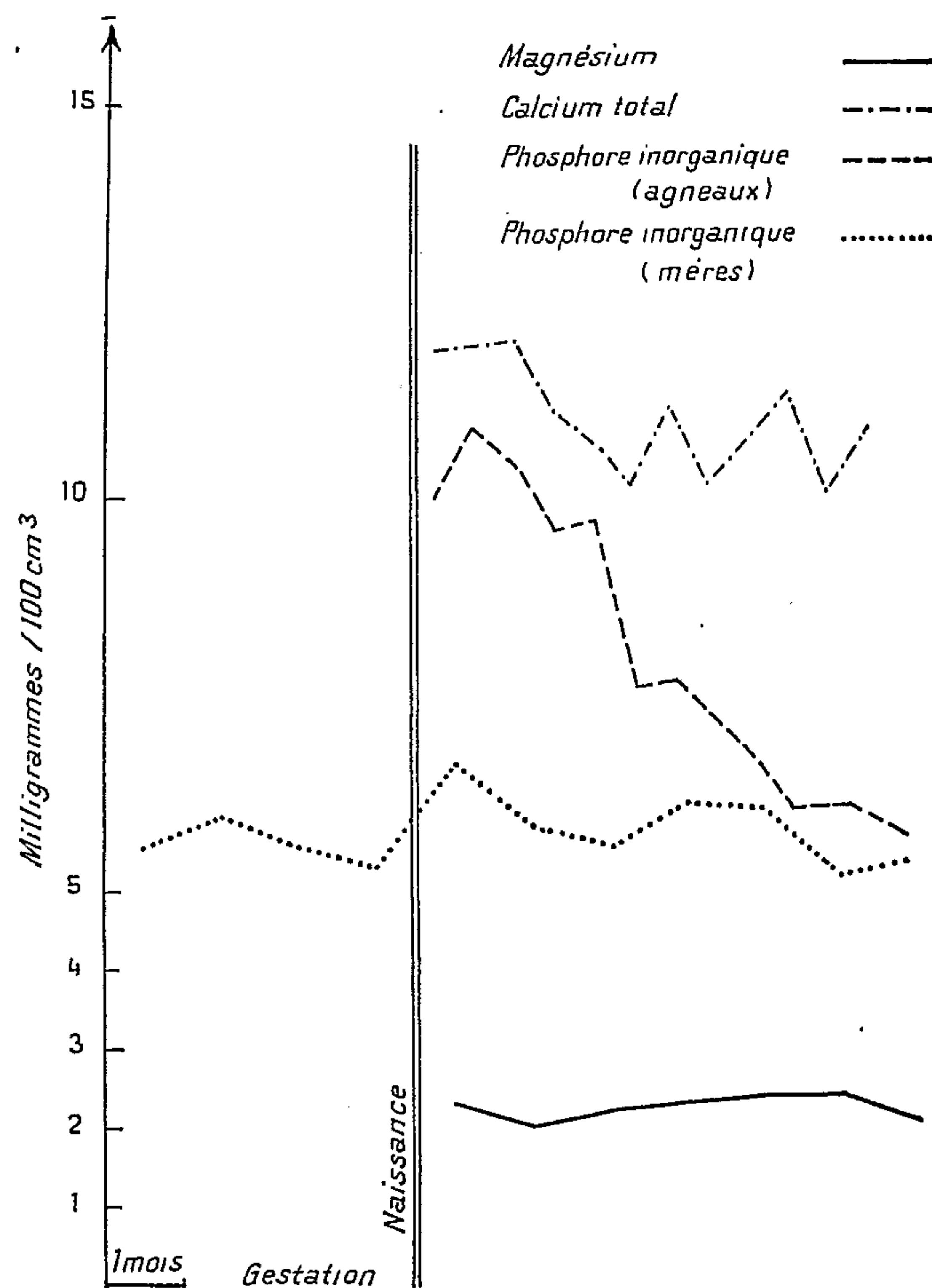


Fig. 1.

lesquels avaient été dosés simultanément calcium et phosphore : chacun des chiffres utilisés représentait donc le rapport réel de ces éléments dans le sérum au moment de la ponction veineuse.

Age (en mois)	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Moyenne	0,97	1,23	1,46	1,44	1,68	1,80
Écart-type (±)	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
Nombre de données	6	10	26	18	8	6
Valeurs extrêmes	1,1 0,75	1,4 1,1	2,2 0,8	2,2 1	2,4 1	2,3 1,4

Bien que susceptible de variations considérables indépendantes de toute manifestation pathologique, ce rapport croît régulièrement de la nais-

sance à six mois, âge auquel il rejoint le rapport moyen des adultes (1,8).

Magnésium total :

Age (en mois).....	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7 et suiv.
Moyenne arithmétique (en mg pour 100 ml).......	2,3	2,0	2,2	2,3	2,4	2,4	2,1
Écart-type (±).............	0,70	0,50	0,43	0,26	0,36	0,34	0,40
Nombre de données.........	8	9	22	23	24	24	21
Valeurs extrêmes...........	3,2 1,2	2,9 1,4	2,9. 1,4	2,7 1,9	2,8 1,9	2,8 1,8	2,6 1,5

La teneur en magnésium total du sérum ne subit pas de variation nette entre la naissance et le sixième mois. Le taux moyen (2,25 mg pour 100 ml, avec un écart-type de 0,4) n'est pas sensiblement différent de celui qui a été déterminé chez les brebis (2,4) pendant la période correspondante.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(*École Vétérinaire d'Alfort. Centre de recherches sur les maladies du Mouton.*)

BIOLOGIE. — *Evolution d'une mare temporaire de haute altitude à* Chirocephalus stagnalis *Shaw* (*Crustacé Phyllopode*). Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

La présence de *Chirocephalus stagnalis* dans l'ancienne vallée glaciaire d'Aumar (Hautes-Pyrénées, 2 250 m) (¹) a été signalée pour la première fois par R. Despax (²). Le Chirocéphale se rencontre dans des cuvettes granitiques alimentées exclusivement par les précipitations atmosphériques : fonte des neiges et pluies orageuses d'été. En 1958, nous avons pu suivre l'évolution de la mare située à quelque 300 m au Sud-Est du lac d'Aumar, en bordure du chemin menant au col d'Aubert. Remplie d'eau à la fonte des neiges, elle s'assèche complètement dans le courant de l'été.

Evolution du milieu. — A l'origine, cette mare est une vaste nappe d'eau limpide d'une superficie approximative de 100 m^2 et d'une profondeur maximale de 1,80 m. Sa composition chimique ne présente pas de variations caractéristiques. Ainsi, le pH varie peu : il se maintient au voisinage de 5,5; les valeurs extrêmes 5,1 et 6 sont exceptionnelles. Les *alcalino-terreux*, calcium et magnésium, ne sont présents qu'à l'état de traces. Le taux de *matières organiques* dissoutes, quoique faible, augmente sensiblement en fonction du temps; exprimées en milligrammes par litre d'oxygène, les valeurs minimales et maximales estimées sont : 1,5 et 4,5 mg/l en milieu acide, 0 et 4,1 mg/l en milieu alcalin. L'*azote*, sous ses formes ammoniacale, nitreuse et nitrique, n'a pu être décelé avec certitude. L'absence de végétation macroscopique, l'origine atmosphérique de ces eaux et la nature du terrain qui les recueille sont autant de causes qui peuvent expliquer la grande pauvreté de ce milieu.

La température de l'eau, en revanche, subit des fluctuations de grande amplitude. Il est courant d'enregistrer des écarts journaliers de 14, 15 et même 18°C. Nous insisterons par la suite sur l'importance biologique de ce facteur.

Evolution de la population. — Afin de suivre l'évolution de la population, des prélèvements de faune ont été effectués régulièrement peu après la mise en eau de la mare [première semaine de mai (³)] jusqu'à sa disparition totale (4 août). Des résultats obtenus, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

a. Les éclosions ne se produisent pas simultanément mais s'échelonnent sur une période de longue durée : une quinzaine de jours au minimum. En effet, nous avons recueilli des nauplii et des métanauplii du 20 mai au 5 juin, mais des prélèvements effectués moins tardivement nous auraient sans doute permis de situer les premières éclosions beaucoup plus tôt.

b. La maturité sexuelle est atteinte au bout d'un mois environ. Les premières femelles pubères ont été capturées à partir du 17 juin, soit une trentaine de jours après les premières éclosions. Ceci est en accord avec les observations faites en laboratoire (4), (5).

c. Chaque génération est séparée de la précédente par une période d'assèchement. En effet, aucun nauplius ou métanauplius ne fut trouvé pendant le laps de temps qui sépare les premières pontes (20 juin) de l'assèchement complet (4 août). Ce fait est d'ailleurs confirmé par l'étude des distributions de fréquences par rapport à la taille : tous les histogrammes construits présentent l'allure caractéristique de la courbe en cloche. Les valeurs numériques de quelques paramètres des distributions sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Date des prélèvements.	Nombre d'individus.		Moyenne arithmétique de la longueur (mm).		Classe modale.		Écart moyen.	
	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.
14 juin 1958...	48	40	6,6	7,5	5	7,5	1,58	1,55
17 » » ...	18	19	6,8	7,3	7	7,5	1,38	1,50
20 » » ...	31	32	8	8,3	6,5	8	1,42	1,47
28 » » ...	109	116	8,8	9,7	9	9,5	1	1,26
3 juill. » ...	96	133	9,4	9,5	9,5	10,5	0,93	1,06
6 » » ...	119	103	9,3	10,2	9,5	10,5	0,84	1,12
9 » » ...	92	132	9,5	10,1	9,5	11	0,91	1,15
11 » » ...	108	116	10,4	10,6	10,5	10,5	0,78	1,03
19 » » ...	63	102	10,5	10,4	10,5	10,5	1,02	0,71
22 » » ...	114	107	11,1	10,6	11	11	0,47	0,65
28 » » ...	98	124	11,3	11,2	11,5	11	0,49	0,67

Ces données illustrent bien l'évolution d'une *génération unique*. Les étendues des dispersions diminuent progressivement tandis que les valeurs successives des moyennes arithmétiques se déplacent vers les hautes tailles.

Dans une précédente Note (6), nous avons montré que chez *Chirocephalus stagnalis* le développement des œufs ne se produit qu'entre des limites de températures bien déterminées. Dans la nature, les variations quotidiennes de ce facteur sont telles que les œufs se trouveraient hors de ces limites pendant un temps plus ou moins long, suffisant pour suspendre momentanément l'embryogenèse. Une stimulation quelconque serait alors nécessaire pour mettre fin à cette diapause. Ce « choc », ainsi que l'ont déjà supposé plusieurs auteurs, pourrait être provoqué par l'assèchement.

d. L'équilibre des sexes est constamment assuré.

e. Nous ne pouvons confirmer les observations de Pacaud (7), quant à la disparition brusque de la faune. La densité de la population se maintient à peu près constante jusqu'à l'assèchement total de la mare.

(*) Séance du 20 mai 1959.
(1) M. Roubault, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1569.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 90, 1924, p. 34.
(3) Communication écrite de M. le Professeur Angelier.
(4) P. Mathias, *Act. nat. scient. et indust.*, Paris, 1937.
(5) M. Nourisson, *La Terre et la Vie*, 1, 1959, p. 174-181.
(6) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.
(7) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 69, 1935, p. 47-58.

(*Station biologique d'Orédon*
et Institut de Biologie de Nancy.)

BIOLOGIE. — *Polymorphisme par anisotomie chez le Cilié* Euplotes balteatus (*Dujardin*). Note de M. MICHEL TUFFRAU, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Différentes espèces de Ciliés accusent un polymorphisme en rapport soit avec les stades successifs d'un cycle plus ou moins complexe, comme chez les Apostomes parasites ([1]), soit avec les conditions physiologiques éventuellement imposées par les possibilités alimentaires. Dans ce cas, certains Ciliés ordinairement microphages tels que *Tetrahymena* (*Leucophrys*) *patula* ([2]), *T.* (*Glaucoma*) *vorax* ([3]), *Stylonychia curvata* ([4]) et, peut-être, *Espejoia mucicola* ([5]) deviennent des prédateurs macrophages en présence d'autres Infusoires (*Colpidium* par exemple); ils peuvent alors ingérer ceux-ci grâce à l'accroissement de leur appareil buccal, et se multiplient, dans ces conditions, sous une forme macrostome géante qui est spécifiquement caractérisée.

Un *Euplotes* marin trouvé à Concarneau et qu'on peut identifier à *E. balteatus* Dujardin ([6]), présente un comportement analogue en présence du Cilié *Philaster digitiformis* Fabre-Domergue.

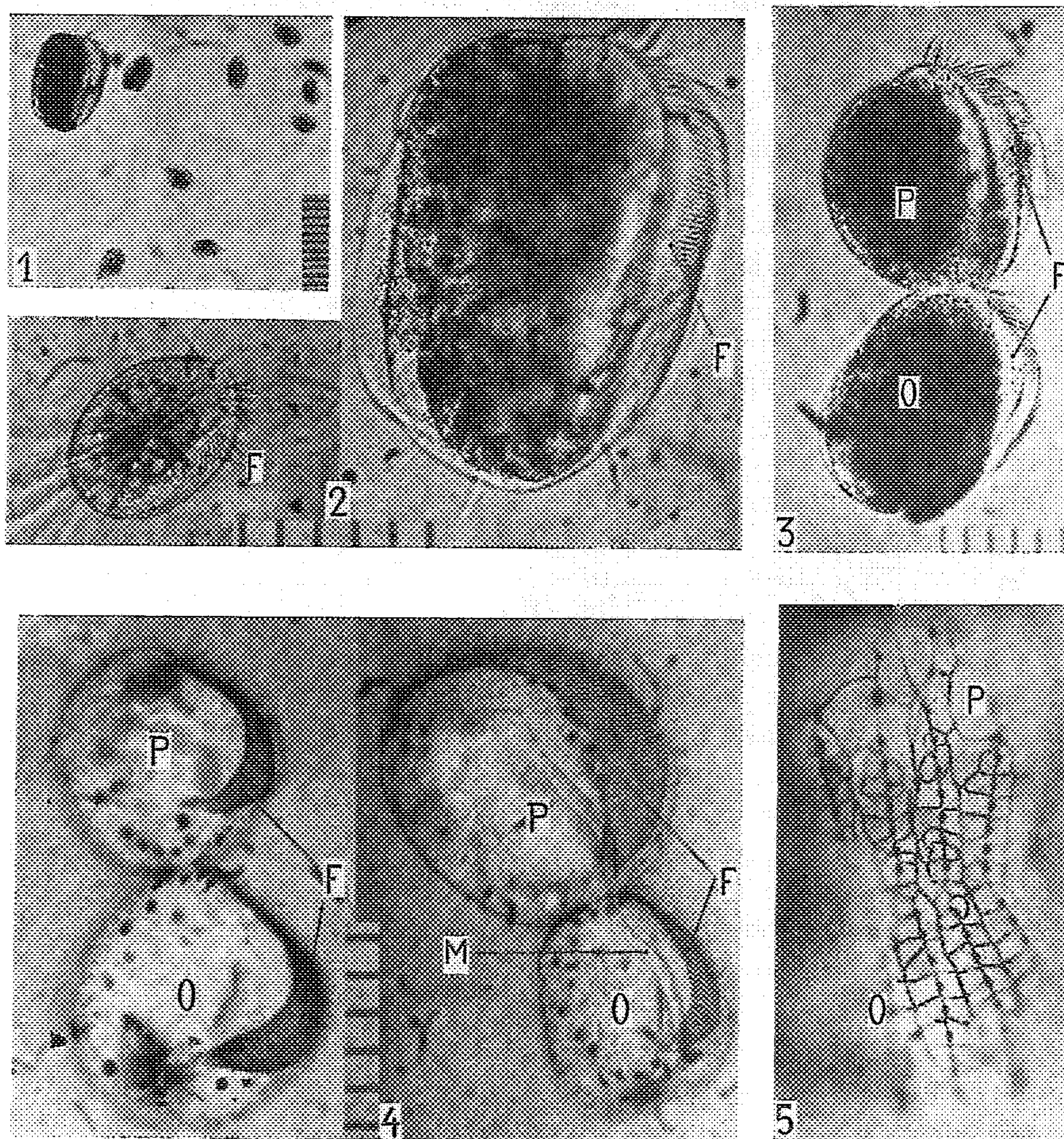
Nourris ordinairement avec un « tout venant » bactérien indéterminé, les *E. balteatus* mesurent 30 à 50 μ et leur péristome est bordé par une frange de 25 à 30 membranelles. En présence de *Philaster* on constate bientôt l'apparition d'individus plus grands qui sont capables d'ingérer ces Ciliés, aussi gros ou plus gros qu'eux-mêmes; ce comportement, inhabituel chez les *Euplotes* en général, entraîne alors la réalisation d'individus géants dont la taille atteint jusqu'à 150 μ, tandis que leur frange adorale compte 70 à 80 membranelles et que son allongement déporte la cavité buccale au-dessous de l'équateur. Cette transformation est d'ailleurs réversible, car en l'absence de *Philaster* on voit rapidement reparaître les individus moyens, puis les petits individus microstomes du type ordinaire (*fig.* 1). De tels phénomènes peuvent se produire *éventuellement* avec d'autres nourritures telles que levures, sang, tissus animaux.

L'examen de l'infraciliature imprégnée à l'argent chez des *E. balteatus* en division permet d'analyser le mécanisme par lequel se réalise le passage de la forme petite à la forme géante et inversement. Rappelons tout d'abord que, chez les *Euplotes* en voie de bipartition ([7]), la frange adorale demeure inchangée chez le proter, tandis qu'elle est néoformée chez l'opisthe à partir de cinétosomes émigrés de l'une des membranelles adorales primitives. La multiplication de ces cinétosomes forme un champ ciliaire désordonné, mais qui s'organise et se modèle bientôt en une série de membranelles constituant, chez l'opisthe, une frange identique à celle du proter.

Les variations de taille et de structure qui caractérisent le polymorphisme d'*Euplotes balteatus* résultent d'un processus d'*anisotomie*, c'est-à-dire de

divisions inégales dues au développement allométrique de la frange opisthienne néoformée par rapport à la frange protérienne persistante.

Au cours de la bipartition d'un *Euplotes* cultivé en présence de *Philaster*,



F, frange adorale; M, macronucleus; O, opisthe; P, proter.
Chaque division des échelles correspond à 10 µ.

Fig. 1. — *Euplotes balteatus* « géant », entouré de petits individus provenant du même clône. Microphotographie *in vivo* montrant deux tailles extrêmes de l'espèce.

Fig. 2. — Un individu « géant » nourri de *Philaster* et un petit individu nourri de Bactéries. Microphotographies *in vivo* montrant les franges adorales différentes par la taille et par le nombre des membranelles.

Fig. 3. — Division égale d'un Euplotes « géant » dans une culture régulièrement entretenue avec des *Philaster* (*in vivo*).

Fig. 4. — Divisions anisotomiques chez *E. balteatus* : *à gauche*, bipartition d'un individu cultivé en présence de *Philaster* : développement de la frange adorale de l'opisthe; *à droite*, bipartition d'un « géant » privé de *Philaster* : réduction de la frange adorale de l'opisthe. (Imprégn. argent.).

Fig. 5. — Détail de la réorganisation de l'argyrome dorsal au cours d'une division anisotomique, montrant la permanence des caractères spécifiques. (Imprégn. argent.)

l'ébauche adorale de l'opisthe s'accroît jusqu'à former un nombre de membranelles plus grand que chez le proter; la frange est, de ce fait, hypertélique et son allongement repousse au-dessus de l'équateur le plan de bipartition de sorte que l'opisthe se distinguera du proter par un péristome plus grand et par une masse cytoplasmique plus importante entraînant une portion plus longue du macronucleus (*fig.* 4). Inversement, si une culture d'*Euplotes* géants se trouve privée de *Philaster*, le développement de l'ébauche adorale est restreint chez l'opisthe; il en résulte une frange plus courte et plus étroite que celle du proter; le plan de bipartition descend alors au-dessous de l'équateur, et sépare deux individus inégaux, l'opisthe étant, cette fois, plus petit que le proter (*fig.* 4).

La répétition des mêmes processus au cours des divisions suivantes des opisthes, mène ainsi à l'une ou l'autre des tailles extrêmes observées chez cette espèce (*fig.* 2). Mais, contrairement aux organites ciliaires péristomiens, les cirres de la face ventrale, comme les soies dorsales (*fig.* 5), conservent dans tous les cas leurs dimensions et leurs rapports de position habituels.

L'anisotomie qui provoque les variations de taille, de forme et de structure péristomienne observées chez *Euplotes balteatus* est donc liée aux mécanismes intimes de la morphogenèse puisqu'elle dépend d'un groupe défini de cinétosomes dont la multiplication plus ou moins importante détermine le développement de l'ébauche ciliaire adorale. Ce processus intervient seulement chez les populations soumises à un changement de régime, tandis que lorsqu'une culture est entretenue dans des conditions constantes, les divisions restent approximativement égales (*fig.* 3).

On peut conclure que la croissance allométrique des ébauches péristomiennes au cours de la morphogenèse de division, est provoquée, chez *Euplotes balteatus*, par des conditions physiologiques particulières que des expériences en cours permettront, peut-être, de définir. Quoi qu'il en soit, des processus comparables sont probablement intervenus au cours de l'évolution des Ciliés; ils évoquent, à l'échelle unicellulaire, les « ontomutation » et ont pu provoquer l'apparition de caractères nouveaux tels que la frange ciliaire adorale des Spirotriches, suivant Furgason ([8])

(1) E. CHATTON et A. LWOFF, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 77, 1935, p. 1-433.

(2) E. MAUPAS, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 6, 1888, p. 165-277; S. V. PROWAZEK, *Mem. Instit. Oswaldo Cruz*, 1, 1909, 105-108.

(3) G. W. KIDDER, D. M. LILLY et C. L. CLAFF, *Biol. Bull.*, 78, 1940, p. 9-23.

(4) A. C. GIESE et R. H. ALDEN, *J. Exp. Zool.*, 78, 1938, p. 117-134.

(5) E. FAURÉ-FREMIET et H. MUGARD, *Hydrobiologia*, 1, 1949, p. 379.

(6) M. TUFFRAU, Révision du genre *Euplotes*, fondée sur la comparaison des structures superficielles. (*Thèse de Doctorat d'Université*, 1958) (à paraître).

(7) E. CHATTON et J. SEGUELA, *Bull. Biol. France et Belgique*, 74, 1940, p. 349-442.

(8) W. H. FURGASON, *Arch. Protistenk*, 94, 1940, p. 224-266.

(*Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette*).

BIOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de la morphogenèse du segment externe des cellules visuelles chez le Pleurodèle.* Note de Mlle **Nina Carasso**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'étude de l'édification du segment externe des cellules visuelles des Vertébrés a donné lieu à des travaux nombreux en microscopie optique. Divers auteurs [nous citerons parmi plusieurs autres Leboucq, 1909 (1); Leplat, 1914 (2); Levi, 1915 (3)] ont décrit, aux tous premiers stades de la différenciation des cellules visuelles, l'apparition d'un flagelle issu du centriole distal du diplosome, et dirigé vers l'épithélium pigmentaire. Ces auteurs ont vu s'édifier, autour du flagelle, le segment externe proprement dit, mais les techniques utilisées ne leur permettaient pas de comprendre le mécanisme précis de cette morphogenèse. Aussi les opinions étaient-elles divergentes.

De Robertis, 1956 (4), étudiant au microscope électronique le développement des bâtonnets chez la Souris, a retrouvé le flagelle décrit par les auteurs plus anciens. D'après lui, tout le segment externe s'édifierait à partir d'un « matériel mal défini, dense et granulaire » contenu dans le flagelle (matériel morphogénétique), formé de « fragments de tubules ou vésicules n'ayant que 50 à 70 Å de diamètre ».

Étudiant le développement des cellules visuelles chez le Pleurodèle, nous avons pu obtenir sur l'édification de ce segment quelques résultats que nous exposerons ici.

Développement. — *a.* Dans un *stade très précoce* de la différenciation, on remarque qu'au voisinage du centriole distal du diplosome (situé au pôle distal de la cellule), la membrane plasmique se soulève vers l'épithélium pigmentaire (*fig.* 1, *pl.* I). Le diverticule ainsi formé s'enfonce dans l'épithélium pigmentaire, cependant que la membrane cellulaire se déprime autour de sa base. Ce diverticule est destiné à évoluer de façon tout à fait particulière, et représente la première ébauche du segment externe.

b. Dans un stade plus avancé (*fig.* 2, *pl.* I), le diverticule s'est allongé et l'on observe : 1° la poussée, à partir du centriole distal, des *fibrilles flagellaires*; 2° la croissance rapide de la *membrane plasmique* au niveau du diverticule, et surtout dans sa partie distale, où cette membrane présente de nombreux replis.

A l'intérieur du diverticule, entre les fibrilles flagellaires, se trouve un matériel légèrement osmiophile, dans lequel on peut distinguer les contours de quelques vésicules de l'ordre de grandeur de celles qu'a décrites De Robertis sous le nom de « matériel morphogénétique ».

c. La membrane bordant extérieurement le diverticule continue à s'accroître et présente des *replis de plus en plus nombreux* (*fig.* 1, *pl.* II). A l'intérieur du bourgeon apparaissent de très *nombreuses vésicules*, très

différentes des précédentes, *de 500 à 1000 Å de diamètre*. Il est difficile pour l'instant de préciser leur origine. Certains aspects suggèrent que la membrane plasmique pourrait intervenir dans leur formation. Ces vésicules confluent souvent pour donner naissance à des vésicules plus volumineuses ou à des tubules de 400 Å de diamètre environ.

d. Les vésicules et les tubules que nous venons de décrire vont donner naissance aux *saccules aplatis* caractéristiques du segment externe des cellules visuelles [Sjöstrand ([5])], De Robertis ([4])], et les différentes étapes de cette transformation sont bien visibles sur la figure 2 de la planche II. 1° On constate d'abord que les contours externes de certaines vésicules deviennent progressivement plus *denses aux électrons*, aussi bien après fixation au tétroxyde d'osmium qu'après fixation au permanganate de potassium. 2° Ces contours ainsi modifiés semblent avoir acquis une « *rigidité* » plus grande et tendent à devenir *rectilignes* cependant que les vésicules ou tubules *s'aplatissent*. 3° En même temps que se produisent ces modifications, les vésicules ont tendance à *fusionner* entre elles (*fig.* 2, *pl.* II, s_1), et ainsi se trouvent constitués de petits saccules aplatis qui ont tendance à s'accroître en absorbant les vésicules se trouvant dans leur prolongement. 4° Il faut noter que les saccules, dès leur formation, sont *équidistants* et s'édifient la plupart du temps *perpendiculairement* au grand axe du segment externe, traduisant ainsi *la polarité* qui existe dans ce segment.

Rapports des vésicules avec les fibrilles flagellaires. — Les micrographies des planches III et IV montrent qu'au proche voisinage des fibrilles flagellaires (sauf pour celles situées contre la membrane plasmique du segment externe) vésicules et tubules sont nombreux et persistent longtemps. Ils sont souvent accolés à la fibrille flagellaire et disposés en files, perpendiculairement à celle-ci, ce qui suggère que les fibrilles exerceraient à leur égard une action polarisante. L'intérieur du canal délimité par les fibrilles est exempt de vésicules.

Ce sont les régions situées au voisinage des fibrilles flagellaires, et d'autre part aux deux extrémités (proximale et surtout distale) du segment externe qui semblent s'organiser le plus tardivement en saccules orientés, à membranes lipoprotéiques caractéristiques. Le premier cas pourrait expliquer l'accroissement en largeur des saccules; le second, l'accroissement en longueur du segment externe, surtout par sa partie distale, au cours du développement.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Apparition de l'ébauche du segment externe et poussée du flagelle (Pleurodèle).

Fig. 1. — Coupe légèrement oblique d'une cellule encore peu différenciée. Le diverticule *d* qui représente l'ébauche du segment externe vient s'enfoncer dans l'épithélium pigmentaire *ep*; *cd*, centriole distal; *cp*, centriole proximal; *mp*, membrane plasmique; *m*, mitochondries encore éparses; *N*, noyau; *el*, globule lipidique. (× 54 000.)

Fig. 2. — Stade plus avancé de la différenciation. *cd*, centriole distal coupé ici longitudinalement et d'où partent les fibrilles flagellaires *ff*; *cp*, centriole proximal, dont l'axe est perpendiculaire à celui du centriole distal; *ep*, épithélium pigmentaire; *m*, mitochondrie. (× 84 000.)

PLANCHE II.

Apparition des vésicules de 500 à 1000 Å de diamètre.
Début d'organisation en saccules (Pleurodèle).

Fig. 1. — Stade encore plus âgé que le précédent. La membrane plasmique *mp* présente des replis très nombreux et profonds dans la partie distale du bourgeon. Des vésicules volumineuses *v* sont apparues, ainsi que quelques tubules (300 à 400 Å de diamètre). Les replis de la membrane plasmique sont si nombreux (flèches) qu'il n'est pas possible de dire avec certitude si certaines des grosses vésicules qu'on observe en périphérie ne représentent pas des coupes d'invagination de cette membrane. L'épithélium pigmentaire *ep*. envoie de nombreuses ramifications au proche contact de l'ébauche du segment externe. Pour les autres légendes, voir *pl.* I. (× 48 000.)

Fig. 2. — Partie distale d'un segment externe en train de s'organiser (coupe longitudinale). Remarquer les replis nombreux de la membrane plasmique *mp* (flèches) et les volumineuses vésicules *v*. En s_1, début d'organisation des saccules à partir de vésicules qui s'aplatissent, se fusionnent, et dont la membrane devient par endroits plus dense aux électrons; en s_2, petite pile de saccules déjà organisés; *ep*, épithélium pigmentaire. (× 48 000.)

PLANCHE III.

Rapports des vésicules et saccules avec le flagelle.

Fig. 1. — Coupe longitudinale et presque tangentielle du segment externe d'un cône de *Rana temporaria* intéressant la région du flagelle. Remarquer : *a.* que les vésicules semblent « polarisées » par le flagelle et disposées en files parallèles aux fibrilles flagellaires; *b.* qu'en certains points (flèches), vésicules ou tubules sont accolés aux fibrilles flagellaires. (× 48 000.)

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'un segment externe de cône de Pleurodèle (partie proximale), montrant les rapports qui existent entre vésicules *v* et fibrilles flagellaires *ff*. Les flèches soulignent les replis de la membrane plasmique limitant : en haut, la base du segment externe; en bas, le sommet du segment interne [*cf.* (6)]. Pour les autres légendes, voir Planches précédentes. (× 48 000.)

PLANCHE IV.

Coupe longitudinale d'un très jeune cône de Pleurodèle.

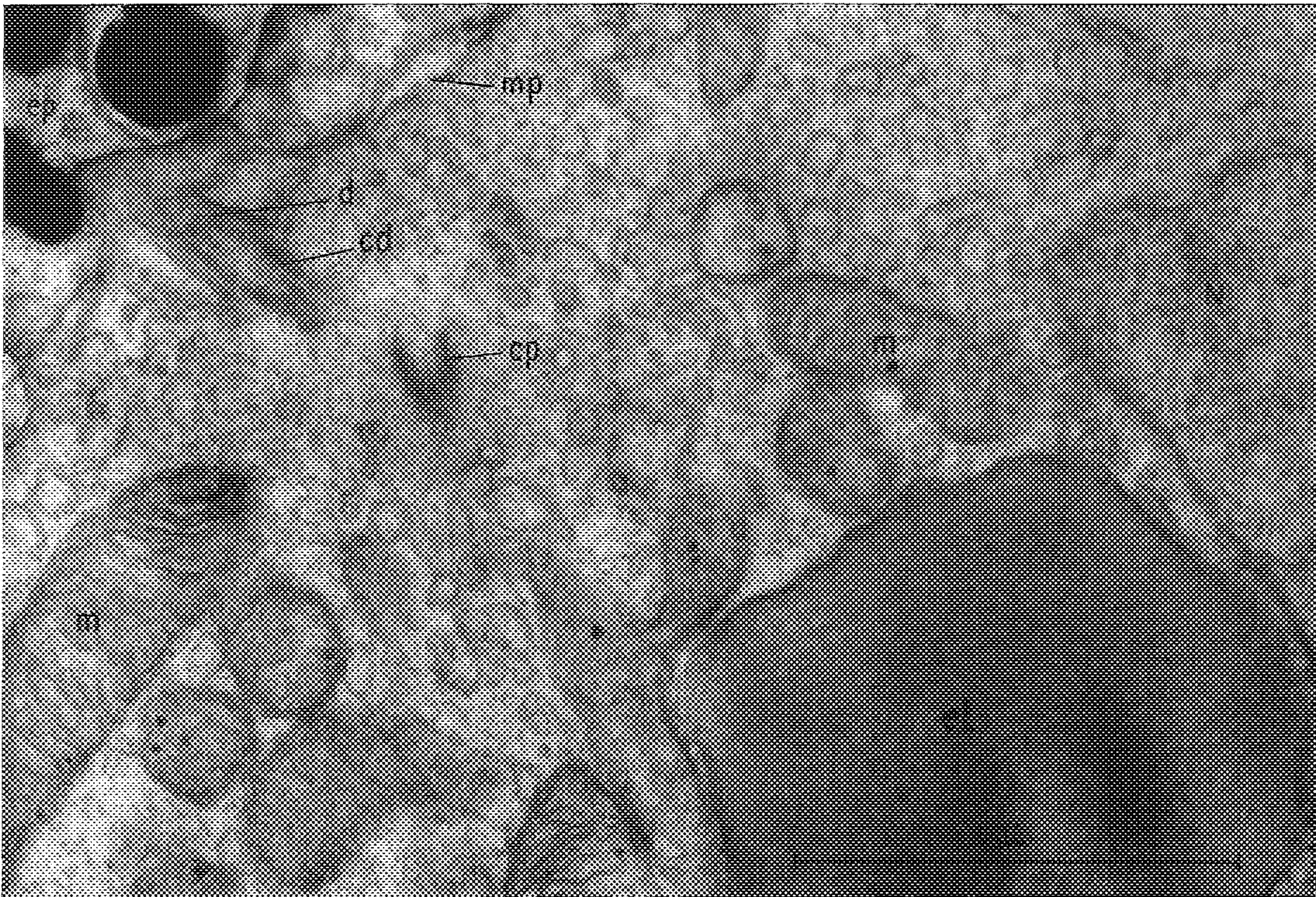
On voit que les régions proximale et surtout distale sont les dernières à s'organiser dans le segment externe. De nombreuses vésicules persistent autour des fibrilles flagellaires *ff*. Dans la partie distale du segment, les replis de la membrane plasmique sont encore nombreux (flèches). Pour les autres légendes, voir Planches précédentes. (× 48 000.)

Microscope électronique R. C. A. E. M. U. 3 CF. Clichés pris sous tension de 100 kV.

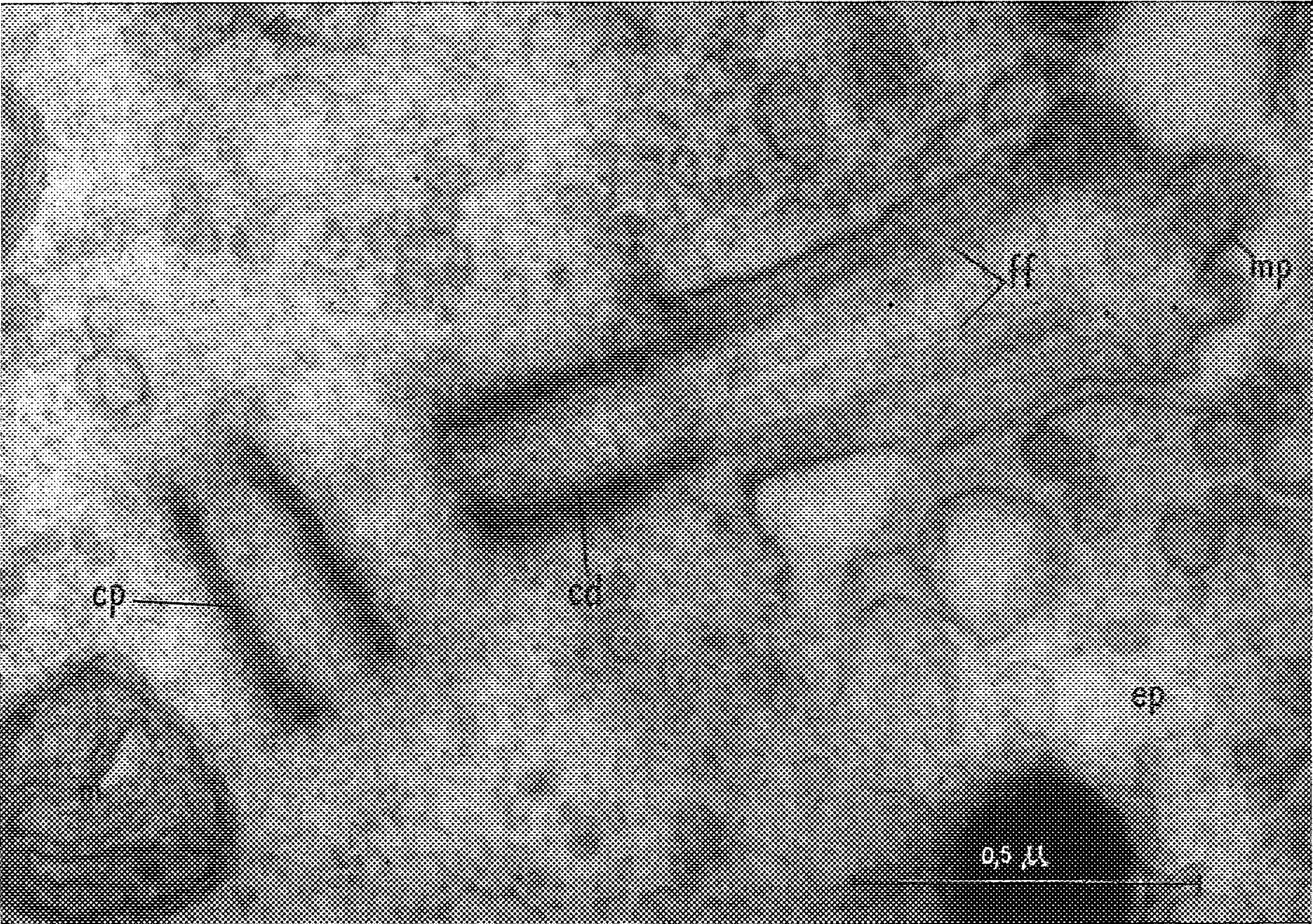
(1) G. Leboucq, *Arch. Anat. Micr.*, 10, 1909, p. 555-594.
(2) G. Leplat, *Anat. Anz.*, 45, 1913, p. 215-221.
(3) G. Levi, *Anat. Anz.*, 47, 1914, p. 192-199.
(4) E. de Robertis, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 319-329 et suppl., p. 209-216.
(5) F. S. Sjöstrand, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 42, 1953, p. 15-70.
(6) N. Carasso, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 527.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, et Laboratoire de Synthèse atomique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.*)

PLANCHE I.

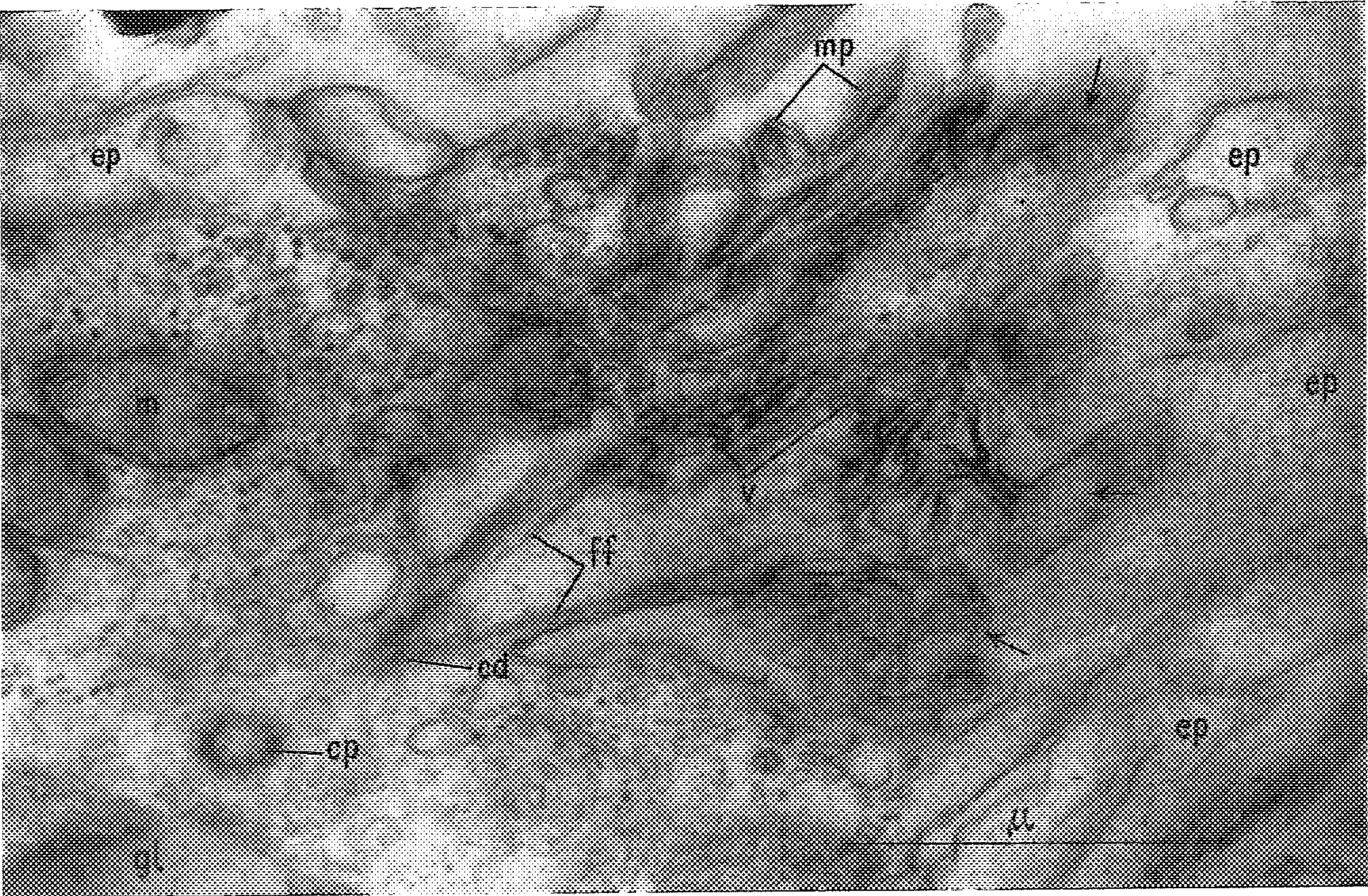


1

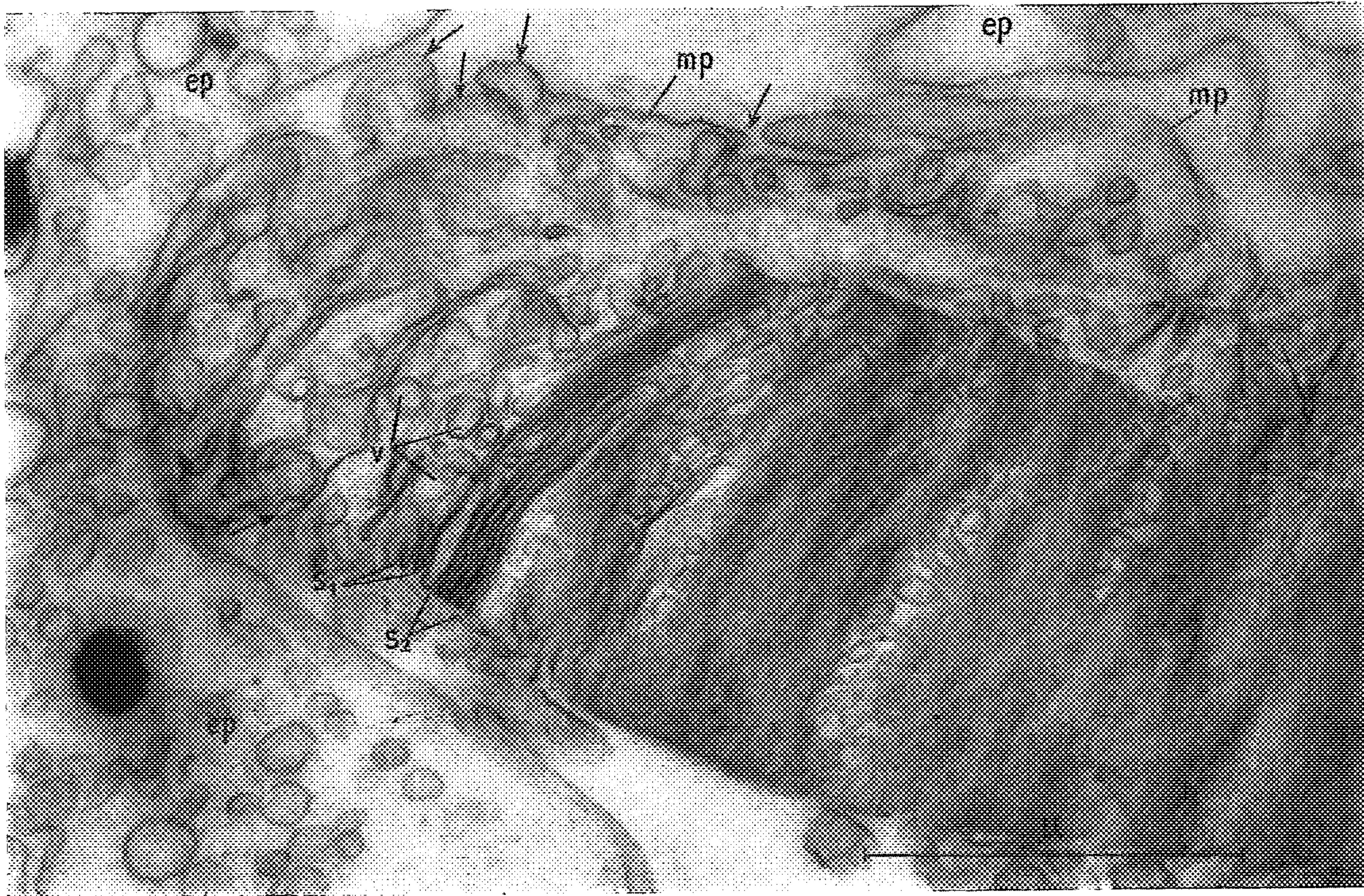


2

PLANCHE II.

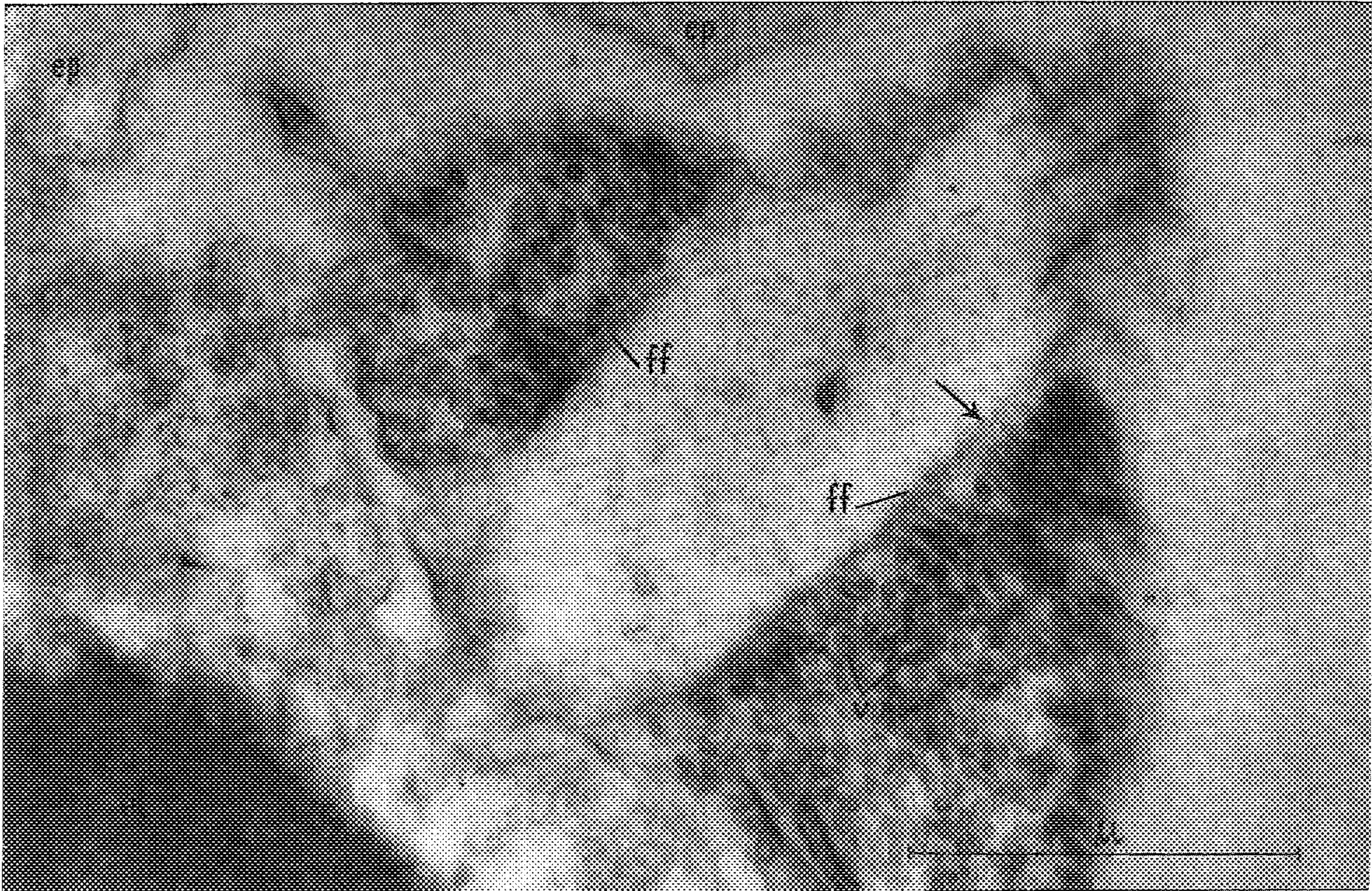


1

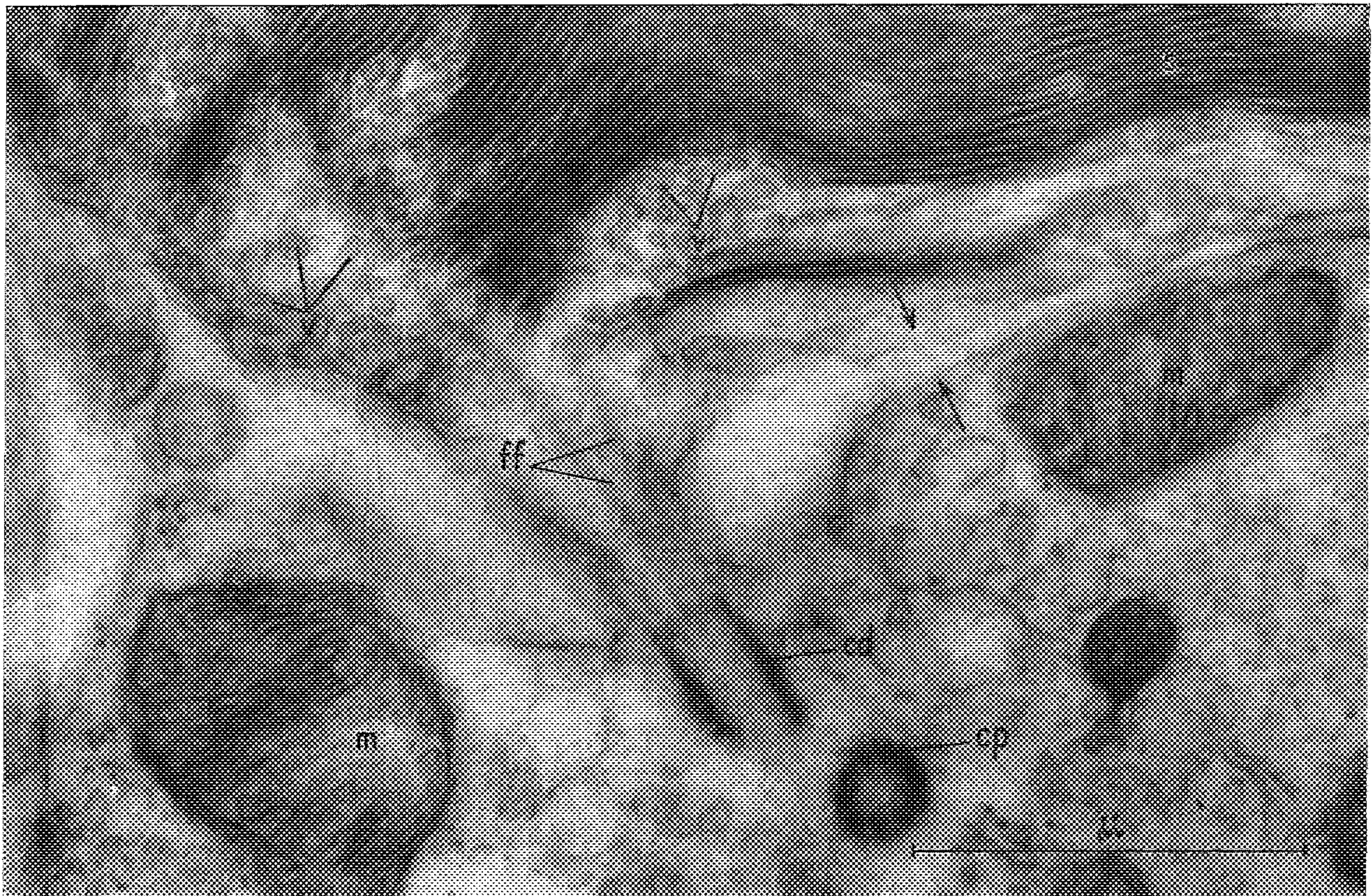


2

PLANCHE III.



1



2

PLANCHE IV.



HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'histoenzymologie des chémorécepteurs linguaux chez le Mouton domestique.* Note (*) de Mlle LUCIE ARVY, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Mouton domestique les bourgeons du goût, groupés au niveau de papilles intra-épithéliales ou sus-épithéliales, témoignent, en surface, de l'existence, à leur aplomb, de complexes chémorécepteurs, caractérisés par leur richesse en vaisseaux, en nerfs et en glandules salivaires, révélables par leurs enzymes.

Sur coupes à la congélation, transversales ou parasagittales de la base de la langue, fixée pendant 1 à 4 h par le formol à 10 % neutre et froid, la technique de Wachstein et Meisel (1958) fait apparaître deux aspects complémentaires l'un de l'autre, suivant qu'on utilise l'adénosine triphosphate ou l'adénosine-5', monophosphate pour déceler l'activité enzymatique à pH 7,2. Avec l'adénosine-5' monophosphate les bourgeons du goût n'apparaissent pas; l'enzyme est localisée au niveau de l'axe des papilles gustatives et suivant une bande longitudinale comprise entre la base de l'épithélium lingual et le muscle lingual dorsal antéro-postérieur; les colorations topographiques de référence indiquent que toute cette région est extrêmement riche en vaisseaux veineux. Avec l'adénosine-triphosphate, l'activité enzymatique existe depuis les artères linguales et papillaires jusqu'au pore gustatif (*fig.*); au niveau des papilles gustatives intra-épithéliales, l'enzyme des bourgeons du goût est répartie sur des sortes de houppes, formées de ramuscules denses et ténus; les houppes de l'épithélium vertical sont pyriformes ou en tonnelet; les houppes qui sont à la jonction de l'épithélium vertical et de l'épithélium horizontal apparaissent le plus souvent en forme de fuseau tandis que les houppes de la face supérieure sont en tonnelet; au niveau des papilles gustatives fongiformes, les houppes riches en adénosine-triphosphatase sont en forme de cône dont le sommet coïncide avec le pore gustatif. Ce dernier, dans tous les cas, hydrolyse toujours fortement l'adénosine triphosphate; à son niveau la réaction est positive dès la cinquième minute qui suit l'introduction des coupes dans le bain d'incubation; il ne contient ni cil, ni paquet de cils; son contenu est réfringent, non lipidique et orthochromatique au bleu de toluidine.

La recherche des activités phosphomonoestérasique alcaline ou acide (méthodes de Gomori) révèle des activités faibles; l'alcaline est localisée sur les vaisseaux de l'axe des papilles gustatives de la basale malpighienne, ainsi qu'au pôle apical des cellules et l'épithélium vertical de la papille. L'activité phosphomonoestérasique acide n'existe qu'au niveau de la basale malpighienne; les bourgeons gustatifs sont un peu moins riches que la basale, de sorte qu'ils apparaissent plus clairs que l'épithélium qui les entoure.

Les bourgeons du goût n'ont pas d'activité acétylnaphtolestérasique histochimiquement décelable; l'épithélium qui les entoure a par contre une forte activité, de sorte qu'après la technique de Burstone les bourgeons du goût apparaissent en clair sur le reste de l'épithélium.

L'épithélium lingual n'a pas d'activité acétylthiocholinestérasique, mais les bourgeons du goût en ont une, répartie dans tout le bourgeon, auquel elle donne l'aspect observé dès la fin du siècle dernier par les chercheurs qui travaillaient à l'aide du bleu de méthylène d'Ehrlich ou du chromate d'argent de Golgi [1]. Après détection de l'acétylthiocholinestérase, à pH 6,8, par une variante de la technique de Koelle-Gerebtzoff,

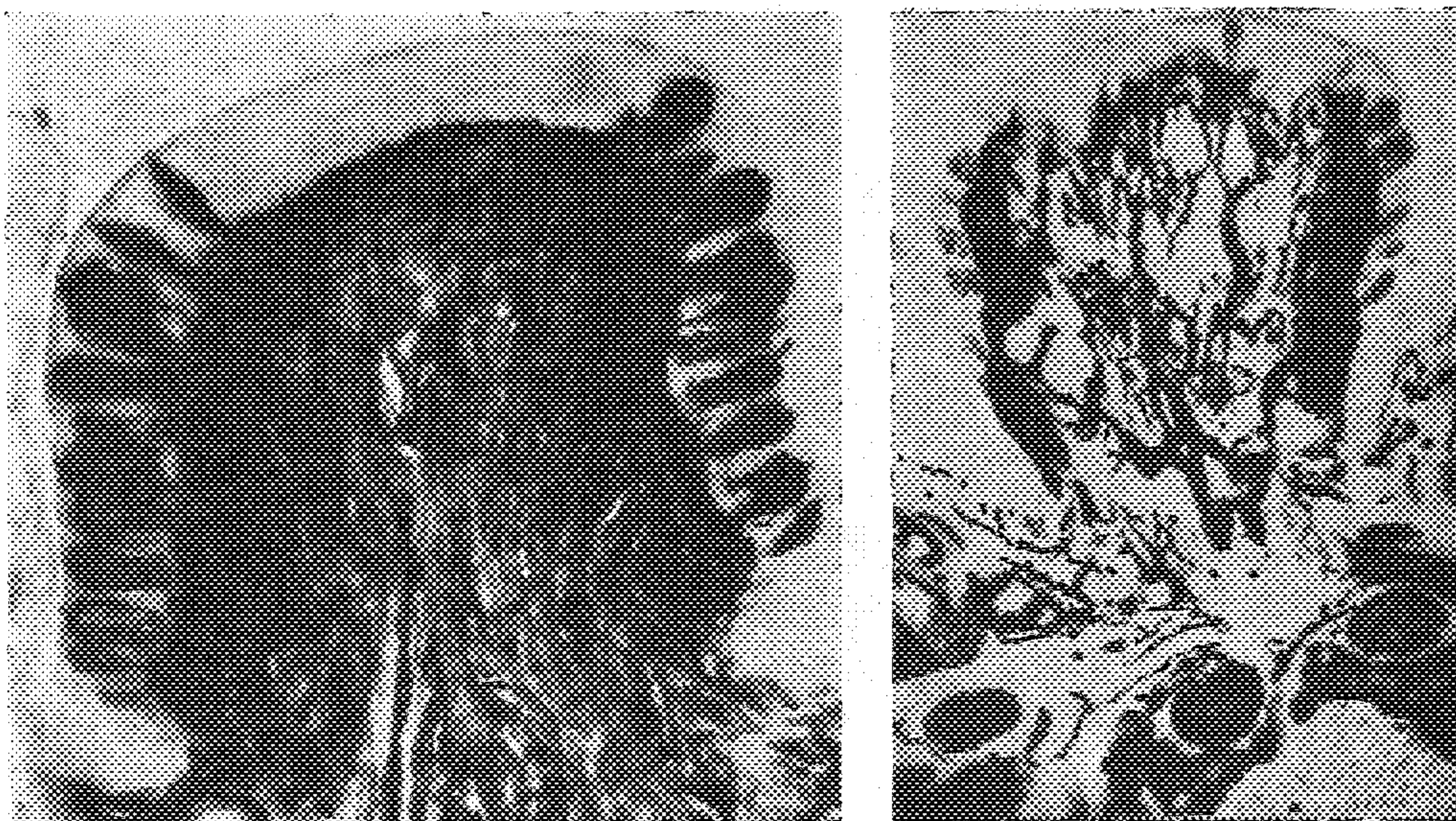


Fig. 1.
Papilles gustatives du Mouton domestique, sur coupes transversales de la base de la langue; en noir, les activités adénosine-triphosphatasique (*à gauche*) et acétylthiocholinestérasique (*à droite*).

on voit de nombreuses fibres cholinergiques au niveau des papilles gustatives; elles prennent origine à proximité de l'apex des cellules des bourgeons du goût; elles environnent ces cellules en formant une sorte de buisson touffu et se rejoignent à la base du bourgeon en une fibre à laquelle se joignent les fibres venues des bourgeons voisins (*fig.*).

L'examen d'embryons de plus en plus jeunes (120, 110, 90 et 80 jours) révèle que dès le milieu de la vie intra-utérine les bourgeons du goût du Mouton sont pourvus de leur équipement adénosine-triphosphatasique et acétylthiocholinestérasique caractéristique.

Au fond des invaginations linguales qui contiennent les papilles gustatives intra-épithéliales débouchent les canaux excréteurs de glandes salivaires séreuses, à petits acini, non métachromatiques, faiblement Hotchkiss-positifs, riches en phosphomonoestérase acide et en adénosine-triphosphatase; la première enzyme a une répartition uniforme, la deuxième

prédomine à l'apex des cellules. Les acini ont une légère activité acétylnaphtolestérasique. Le conjonctif interacineux contient de nombreuses fibres cholinergiques.

Conclusion. — Les bourgeons du goût du Mouton domestique sont électivement mis en évidence par la détection de leurs activités adénosine-triphosphatasique et acétylthiocholinestérasique. Certains pores gustatifs s'ouvrent dans un repli épithélial dans lequel se déverse une sécrétion salivaire pourvue d'activité acétylnaphtolestérasique et riche en phosphomonoestérase acide et en adénosine-triphosphatase. La différenciation enzymologique de toute la zone linguale intéressée dans la chémoréception est déjà nette chez l'embryon de Mouton âgé de 80 jours.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *In* CAJAL, *Histologie du système nerveux de l'Homme et des Vertébrés*, I, Maloine. Paris, 1909, p. 725.

(*Laboratoire de Physiologie, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, France.*)

PHARMACOLOGIE. — *Absorption gastrique de l'acide acétylsalicylique.* Note (*) de M. **Raymond Cahen**, présentée par M. René Souèges.

Sur le Chien à estomac « lié » séparé de l'intestin par une ligature pylorique, l'administration gastrique d'acide acétylsalicylique produit rapidement une apparition d'acide salicylique dans le plasma. Le dosage de l'acide acétylsalicylique dans le liquide gastrique de l'estomac « lié » montre une disparition après 60 mn de 27 % de l'acide acétylsalicylique.

Depuis la démonstration par Bouley et Colin [1] de l'inocuité de la strychnine après ligature pylorique chez le Cheval, on admettait que, à l'exception de l'alcool, les médicaments n'étaient pas absorbés par l'estomac. La grande rapidité de l'effet pharmacologique de l'acide acétylsalicylique chez le Rat et de l'apparition de la salicylémie, que nous avions observée chez le Rat et le Chien déjà 5 à 10 mn après administration gastrique d'acide acétylsalicylique, nous ont conduit à supposer que celle-ci pouvait s'expliquer par une absorption gastrique partielle.

La mise au point de microméthodes de dosage de l'acide acétylsalicylique et de l'acide salicylique dans le liquide gastrique et le plasma nous ont incité à vérifier le bien-fondé de cette hypothèse chez le Chien *réduit, par ligature de l'estomac, exclusivement à l'absorption gastrique.*

1° *Apparition de la salicylémie chez le Chien à estomac « lié ».* — Les expériences ont porté sur un total de 15 Chiens soumis à un jeûne préalable de 20 h. Après anesthésie au pentobarbital, on lie l'extrémité cardiale, puis isole l'estomac de l'intestin par une ligature pylorique, on introduit une canule dans l'extrémité pylorique et l'on referme l'incision abdominale. Après lavage de l'estomac par du sérum physiologique, on injecte 200 mg/kg d'acide acétylsalicylique, mis en dissolution aqueuse au moyen de bicarbonate de soude.

Sur 8 Chiens on maintient cette solution dans la cavité gastrique pendant 15 mn, sur 7 autres pendant 60 mn. Dans l'un et l'autre cas, on détermine à l'aide du spectrophotomètre de Jobin et Yvon l'acide salicylique du plasma en utilisant la réaction de Brodie [2] à une longueur d'onde de 540 mμ.

La salicylémie varie d'un Chien à l'autre; elle est, exprimée en milligrammes par 100 ml de plasma, en moyenne de 0,85 après 5 mn, 1,50 après 15 mn. Chez les 8 Chiens dans lesquels l'acide acétylsalicylique est conservé dans la cavité gastrique pendant 15 mn, la salicylémie se maintient à 1,40 mg par 100 ml de plasma après 30 mn, 2,50 mg après 60 mn, 2,60 après 120 mn.

Chez les 7 autres Chiens, dans lesquels l'acide acétylsalicylique est maintenu dans la cavité gastrique pendant 60 mn, la quantité est légèrement plus élevée après 30 mn; soit 2,4 mg après 30 mn, 2,7 mg après 60 mn, 3,3 mg après 120 mn.

2° *Disparition de l'acide acétylsalicylique de l'estomac « lié » du Chien.* — Sur 15 Chiens dont l'estomac est également « lié », on détermine la disparition de l'acide acétylsalicylique indépendamment de celle de son dérivé d'hydrolyse, l'acide salicylique, par une mesure spectrophotométrique en lumière ultraviolette. On utilise respectivement des longueurs d'onde de 277 et 300 mμ selon la méthode d'Edwards (3) modifiée par Schanker (4).

Étant donné que l'absorption ultraviolette de l'acide acétylsalicylique à 300 mμ est négligeable, la lecture à cette longueur d'onde est due à l'acide salicylique seul. La densité optique correspondant à l'acide salicylique à 277 mμ est lue sur une courbe étalon et soustraite de la détermination de la densité optique à 277 mμ pour calculer la valeur de l'acide acétylsalicylique seul.

La méthode étant extrêmement sensible, on utilise cette fois une solution aqueuse très diluée d'acide acétylsalicylique contenant 200 μg/ml. On laisse séjourner la solution, soit dans une première série d'expériences, pendant 15 mn, soit dans une seconde série d'expériences, pendant 60 mn. Après ce laps de temps on retire le liquide gastrique, on lave à l'aide de sérum physiologique qu'on joint au liquide soutiré. On détermine toute modification du volume gastrique en analysant, d'autre part, spectrophotométriquement à 550 mμ la teneur du liquide gastrique en rouge de phénol, colorant choisi comme indicateur du volume parce que non absorbé par l'estomac.

Sur 8 Chiens, on observe après 15 mn de séjour dans l'estomac, une disparition de 12 % d'acide acétylsalicylique. Sur 7 autres Chiens, après 60 mn de contact, on observe une disparition de 27 % d'acide acétylsalicylique.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) J. Bouley et M. Colin, cité par Roger et Binet, *Traité de Physiologie*, 2, 1931, p. 184.

(2) B. B. Brodie, S. Undenfriend et A. F. Coburn, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 80, 1944, p. 114.

(3) L. J. Edwards, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 723.

(4) L. S. Schanker, P. A. Shore, B. B. Brodie et C. A. Hogben, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 120, 1957, p. 528.

(1, *rue G. Médéric, Maisons-Alfort, Seine.*)

TOXICOLOGIE. — *Effets tissulaires d'une silice cristallisée insoluble.* Note de MM. **Jean Charbonnier**, **André Collet**, **Léon Le Bouffant**, Mmes **Henriette Daniel-Moussard** et **Simone Durif**, transmise par M. Albert Policard.

On examine les effets d'une silice cristallisée obtenue artificiellement, du système triclinique et insoluble dans l'eau et les tampons physiologiques. Par test péritonéal (Rat) et, comparativement à du quartz de même granulométrie, cette silice insoluble s'est révélée tissulairement inerte.

Pour expliquer la phase initiale de la silicose on a recours à plusieurs théories. Dans la théorie dite de la solubilité, l'action première de la silice serait due à son transfert par dissolution à partir des grains introduits dans le poumon; les produits de dissolution, par un mécanisme qui reste à préciser, agiraient ensuite sur le tissu conjonctif pour provoquer la fibrose. Ainsi, une silice pour être nocive devrait présenter une certaine solubilité. Dans ces conditions, comment, à ce point de vue, se comporte une silice insoluble ?

Pour répondre à cette question nous avons examiné une silice cristallisée insoluble fournie par M. L. Coes Jr (Norton Company, Worcester, Mass.).

A. *Préparation, propriétés, caractérisation et conditionnement de l'échantillon de silice.* — Cette silice a été obtenue artificiellement en partant de mélanges variés; le meilleur était constitué, en parties égales, de métasilicate de sodium sec et de phosphate d'ammonium monoacide. Soumis à l'action d'une température de 750°C et d'une pression de 35 000 atm, durant 15 h, ce mélange fournit une silice dense sous forme de cristaux tabulaires hexagonaux mesurant jusqu'à 50 μ.

L'étude des propriétés ainsi que la caractérisation de l'échantillon ont été faites par Coes Jr (1). Les résultats se résument ainsi : les divers mélanges mis en œuvre pour cette préparation établissent sans aucun doute que cette nouvelle substance est un composé de silicium; ce produit est transformé, sans changement de poids, en cristobalite et en verre de silice lorsqu'il est chauffé à 1 700°C dans du platine. Il est complètement volatilisé par chauffage avec du bifluorure d'ammonium.

Ces propriétés établissent que cette substance a pour composition SiO_2 et qu'elle est une nouvelle forme cristalline de la silice. D'une densité égale à 3,01, ses cristaux appartiennent probablement au système triclinique et ne sont pratiquement pas attaqués par un long chauffage à l'acide fluorhydrique.

Un diagramme de diffraction X montre que cette silice est rigoureusement exempte de quartz.

B. *Solubilité.* — Le test de solubilité a été fait à 37°C, le milieu étant constitué par du tampon de Sörensen à pH 7,4. Les dosages effectués

colorimétriquement par le molybdate d'ammonium (sensibilité 0,1 μg/ml), au bout de 24 h, 3, 7 et 14 jours indiquent que la quantité de silice mise en solution est en proportion non dosable. Dans ces conditions, nous avons conclu à l'insolubilité de ce produit.

C. *Nocivité tissulaire.* — Cette silice insoluble, conditionnée par broyage et dont le triage par cyclônes n'a pu être réalisé en raison de la très faible quantité (900 mg) possédée, présente des particules $> 5\ \mu$.

Ceci n'étant pas de règle pour les échantillons préparés pour tests biologiques et la présence de particules relativement grosses risquant de modifier les réactions produites sur l'animal, on a préparé, pour comparaison, un échantillon témoin de quartz de granulométrie sensiblement identique.

Les granulométries de l'échantillon de silice insoluble et de l'échantillon témoin de quartz sont les suivantes :

Granulométrie.	Silice dense (en nombre).	Quartz témoin (en nombre).
Inférieur à 1 μ	70,2 %	64,1 %
1 - 2 μ	13,80	17,1
2 - 3,5	6,2	9,0
3,5- 5	4,6	5,1
5 - 7	2,5	2,9
7 -10	1,6	1,0
10 -20	0,8	0,7
20 -30	0,3	0,1
	$< 3\ \mu = 90,2\%$	$< 3\ \mu = 90,2\%$

Six rats ont reçu 100 mg de silice cristallisée insoluble par voie péritonéale. Dix autres rats ont reçu dans les mêmes conditions, 100 mg de quartz témoin. Les animaux ont été sacrifiés après 4 et 21 jours d'évolution.

Au bout de 20 jours, les poids des lésions fraîches sont de 0,35 g avec la silice insoluble contre 1,01 g avec le quartz témoin (l'épiploon normal pèse de 0,28 à 0,30 g).

Les examens histologiques montrent que les lésions à silice insoluble s'opposent franchement aux lésions du quartz témoin par la faible réaction cellulaire, et par l'absence de nécrose et de fibrose. Du point de vue de son action sur les tissus, le comportement de cette silice artificielle est, par conséquent, inerte.

Ainsi une silice cristallisée insoluble n'est pas tissulairement nocive; elle n'a pas de pouvoir fibrosant. Sans doute pourra-t-on objecter que l'absence de nocivité de cette nouvelle forme de silice est attribuable, plutôt qu'à son insolubilité, à la structure de son réseau cristallin (triclinique).

Cette structure est, en effet, différente de celles des catégories de silices nocives actuellement connues. A cette occasion, on pourra simplement rappeler que la silice non cristallisée possède un pouvoir inflammatoire

et fibrosant, la présence du réseau cristallin ne faisant en somme qu'ajouter à la nocivité un coefficient qui lui est propre.

En outre, cette structure cristalline n'étant pas suffisante pour expliquer la nocivité [2], celle-ci paraissant liée aussi à la nature chimique du minéral, on peut se demander si le comportement de cette silice insoluble n'apporte pas, en matière de silicose, un argument en faveur de la théorie de la solubilité.

(1) L. Coes Jr, *Science*, 118, 1953, p. 131-132.
(2) Publication sous presse.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.)

SÉROLOGIE. — *Le pouvoir histaminopexique du sérum sanguin chez l'Homme. Étude de ses facteurs protéidiques.* Note de Mlle **Claude Laborde**, MM. **Jean-Louis Parrot** et **Georges Sandor**, présentée par M. Léon Binet.

L'histaminopexie du sérum normal est due à une γ-globuline, la « plasmapexine I », qui représente 4 à 7 pour 10 000 des protéides totaux. Le sérum du sujet allergique ne contient pas ce corps, mais une autre globuline histaminopexique, la « plasmapexine II », inactive dans les conditions standard de mesure, absente du sérum normal et un inhibiteur de la plasmapexine I, l'« antipexine ».

Il a été précédemment établi que le sérum humain provenant soit d'un sujet normal, soit d'un malade non allergique capte *in vitro* une partie de l'histamine qui lui est ajoutée ([1]), ([2]). Au contraire, si le sérum provient d'un sujet allergique, il se montre dépourvu de pouvoir histaminopexique; bien plus, il est capable d'inhiber l'activité histaminopexique du sérum de sujets non allergiques ([3]). Cependant les globulines totales précipitées par le sulfate d'ammonium à demi-saturation à partir du sérum de sujets normaux ou allergiques captent l'histamine; de plus l'activité histaminopexique ne se retrouve, lors du fractionnement selon Cohn, que dans la fraction II, constituée de γ-globulines pratiquement pures ([3]); enfin, lors du fractionnement isoélectrique d'un sérum normal, l'activité histaminopexique est contenue dans le précipité d'euglobuline formé entre pH 6,5 et 5,2 ([4]). Or, l'un de nous a montré que les euglobulines ainsi obtenues à un pH acide sont des composés hétéropolaires formés d'une forte proportion de α-globulines et de β-globulines d'une part, et d'une faible proportion de γ-globulines d'autre part ([5]).

En nous appuyant sur ces données, nous avons cherché à séparer les diverses fractions protéidiques qui jouent un rôle dans l'histaminopexie sérique.

Technique. — 1° La technique de mesure du pouvoir histaminopexique a été précédemment exposée ([6]). Le sérum est dialysé et dilué au 1/20e et les fractions protéidiques isolées ont été essayées à une concentration qui est le vingtième de celles qu'elles ont dans le sérum. L'histamine est utilisée à la concentration de 1 μg/ml. Le pouvoir histaminopexique est exprimé en pourcentage de l'histamine fixée.

2° Le fractionnement a été conduit selon les principes suivants : nous avons dilué le sérum au 1/15e dans un tampon phosphaté de Clark et Lubbs M/500 et nous avons éliminé un premier précipité formé à pH 6,5. Les eaux mères furent amenées à pH 5,2 et le précipité formé fut recueilli. Les deux précipités isoélectriques, obtenus à pH 6,5 et pH 5,2, furent séparés selon la technique de H. F. Deutsch, L. J. Alberty, R. A. Gosting et J. W. Williams ([7]) en α- et β-globulines d'une part, et en γ-globulines, d'autre part.

Résultats. — Le tableau montre que la totalité de l'activité histaminopexique du sérum normal est due à un protéide contenu dans le précipité isoélectrique obtenu entre pH 6,5 et 5,2 et possédant, dans les mélanges hydroalcooliques, aux environs de — 5°, les caractères de solubilité des γ-globulines. Or, il s'agit d'une partie infime qui ne représente que 0,4 à 0,7 °/₀₀ des protéides totaux du sérum et 2,8 à 4,8 °/₀₀ des γ-globulines sériques.

Au contraire, s'il s'agit de sérum d'allergique, aucune activité histaminopexique n'est retrouvée dans les euglobulines qui précipitent en milieu dilué entre la neutralité et le pH de 5,2. Par contre, les eaux mères de ces euglobulines captent l'histamine. Le pouvoir inhibiteur de l'histaminopexie a été retrouvé dans le mélange des α- et β-globulines qui sont entraînées dans le précipité isoélectrique à pH 6,5. Cet inhibiteur n'a pas d'action sur l'activité histaminopexique du sérum d'allergique.

Pouvoir histaminopexique des fractions protéidiques du sérum.

	Normal.		Allergique.	
	% de protéides sériques.	Pouvoir histaminopexique.	% de protéides sériques.	Pouvoir histaminopexique.
I. *Précipité à* pH 6,5 :				
1° α- et β-globulines...	2,0	0	5,1	0
	2,6	0	2,6	0
	1,7	0	2,4	0
2° γ-globulines.......	0,4	0	0,12	0
	0,6	0	0,42	0
	0,2	0	0,23	0
II. *Précipité à* pH 5,2 :				
1° α- et β-globulines...	2,8	0	4,5	0
	2,0	0	1,5	0
	2,8	0	1,4	0
2° γ-globulines.......	0,07	40	0,04	0
	0,07	25	0	0
	0,04	40	0,04	0
III. *Eaux mères* de la précipitation isoélectrique.	–	0	–	15
	–	0	–	15
	–	0	–	15

Chaque ligne correspond à un mélange de sérums.

Nous proposons d'appeler « plasmapexine I », le protéide qui capte l'histamine dans le sérum des sujets non allergiques, « plasmapexine II » le protéide qui capte l'histamine dans le sérum des sujets allergiques et « antipexine » le facteur qui est présent dans le sérum des sujets allergiques et qui inhibe la plasmapexine I mais non la plasmapexine II. Dans les conditions qui ont été standardisées pour mesurer le pouvoir hista-

minopexique, la plasmapexine I peut manifester son activité, mais non la plasmapexine II.

(1) J. L. PARROT, D. A. URQUIA et Mlle C. LABORDE, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 885.

(2) J. L. PARROT in *IIIe Congrès International d'Allergologie*, Paris, 19-26 octobre 1958, Flammarion, p. 411.

(3) J. L. PARROT, D. A. URQUIA et Mlle C. LABORDE, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1045.

(4) Mlle C. LABORDE, Travaux inédits.

(5) G. SANDOR et Mlle Y. SABETAY, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 613.

(6) Mlle C. LABORDE, J. L. PARROT et D. A. URQUIA, *Presse médicale*, no 57, 1953, p. 1151.

(7) *J. biol. Chem.*, 164, 1946, p. 109.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h. L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1959.

(*Suite*).

Processus markoviens et stationnaires. Cas dénombrable, par PAUL LÉVY. Extrait des *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, t. XVI, fasc. I, 1958. Paris, Gauthier-Villars, et Institut Henri Poincaré; 1 fasc. 27 cm.

Extraits de *Die Makromolekulare chemie*. Bd I. Heft 1-2, 1947 : *Makromolekulare Naturstoffe und makromoleculare synthetische Produkte*, von HERMANN STAUDINGER. Bd IV, 1950 : *Ueber die röntgenographische und viskosimetrische Kettenlänge von Fadenmolekülen*, von HERMANN STAUDINGER. Bd IX, Heft 3, 1953 : *Zur Nomenklatur auf dem Gebiet der Makromoleküle*, von HERMANN STAUDINGER. Bd XIII, Heft 1, 1954 : *Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie*, von HERMANN STAUDINGER. Freiburg i. Br.; 4 tirages à parts, 23 cm.

Makromolekulare Chemie, von HERMANN STAUDINGER. Essen, 1942; 1 fasc. 24 cm.

Makromolekulare Chemie und Biologie, von HERMANN STAUDINGER. Freiburg i. Br., 1946; 1 feuille, 24 cm.

Id. Basel, Wepf and Co, 1947; 1 vol. 21 cm.

Id. in *Scientia*, 6e série, 1950. Asso (Como, Italie); 1 fasc. 24 cm.

Tabellen für allgemeine und anorganische Chemie, von HERMANN STAUDINGER, G. RIENÄCKER. Karlsruhe, Verlag G. Braun, 1947; 1 vol. 21 cm.

Ueber den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern und seine Bedeutung für die Seifen-, Wasch- und Reinigungsmittelendustrie, von HERMANN STAUDINGER, in *Melliand Textilberichte, Heidelberg*, Bd XXIX, Lieferung 9, 1948; 1 feuille 30 cm.

Ueber den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern, von HERMANN STAUDINGER, in *Textil-Rundschau*, nr 1, 1949; 1 tirage à part 29,5 cm.

Ueber die Entwicklung der Kunststoffchemie, von HERMAN STAUDINGER, in *Chemische Industrie*, n° 10, 1951. Düsseldorf, Handelsblatt; 1 feuille 30 cm.

Ueber den micellaren oder makromolekularen Bau der Cellulosen, von HERMANN STAUDINGER, in *Zeitschrift*, Heft 21/22, 1951; 1 fasc. 30 cm.

Bedeutung der makromolekularen Chemie für die Biologie, von HERMANN STAUDINGER, in *Festschrift zur Feier des 200 jährigen Bestehens der Akademie der Wissenschaften in Göttingen*, 1951; 1 tirage à part 24,5 cm.

Extraits de *Suomen Kemistilehti*, 24, 1951 : *Ueber den Bau von natürlichen und Halbsynthetischen cellulosefasern*, von HERMANN STAUDINGER. A, 4, 1951 : *Ueber Arbeiten auf dem Gebiet der Niedermolekularen Chemie*, von HERMANN STAUDINGER. A, 31, 1958 : *Ueber die registrierung makromolekularer verbindungen nach dem system von M. M. Richter*, von HERMANN STAUDINGER; 3 fasc. 25 cm.

Das Kaffeearoma, von HERMANN STAUDINGER, T. REICHSTEIN, in *Ciba-Zeitschrift*, nr 127, 1951. Basel; 1 fasc. 24 cm.

Ueber das Kaffeearoma, von T. REIEHSTEIN, HERMANN STAUDINGER, in *Angewandte Chemie*, nr 12, 1950; 1 feuillet 25 cm.

Explicationes. Das Arom des gerösteten Kaffees, von T. REIEHSTEIN, HERMANN STAUDINGER, in *Experientia*. Basel; 1 feuillet 21 cm.

Zur Konstitutionsaufklärung makromolekularer Kunststoffe, von HERMANN STAUDINGER, in *Angewandte Chemie*, nr 6, 1952; 1 fasc. 30 cm.

Les solutions colloïdales des celluloses et de leurs dérivés, par HERMANN STAUDINGER, in *Association technique de l'industrie papetière*, Heft 6, nr 3, 1952; 1 fasc. 27,5 cm.

Die makromolekulare Chemie, ein neues Gebiet der organischen Chemie in Wissenschaft und Technik, von HERMANN STAUDINGER, in *XXVIII Congresso internacional de Quimica industrial*, s. d.; 1 tirage à part 27,5 cm.

Extraits de *Chemiker Zeitung*, 76, 1952, Heft 15 : *Probleme der makromolekularen Chemie*, von HERMANN STAUDINGER. 76, 1952, Heft 24 : *Ueber Gellösungen und ihre Bedeutung für die Industrien der Kunststoffe, der Faserstoffe und des Kautschuks*, von HERMANN STAUDINGER. 77, 1953, Heft 12 : *Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie*, von HERMANN STAUDINGER. 77, 1953, Heft 20 : *Ueber die Entwicklung der makromolekularen Chemie zu einem neuen Zweig der organischen Chemie*, von HERMANN STAUDINGER; 4 fasc. 29,5 cm.

Niedermolekulare und makromolekulare Chemie, von HERMANN STAUDINGER, in *Naturwissenschaftliche Rundschau*, Heft 1, 1956. Stuttgart N; 1 fasc. 30 cm.

Rückblicke und Ausblicke auf die Konstitutionsaufklärung der Cellulose, von HERMANN STAUDINGER, in *Holz als Roh- und Werkstoff*, Bd 11, 1953. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag; 1 fasc. 30 cm.

Chimie des colloïdes organiques, par HERMANN STAUDINGER, traduit par HENRI GIBELLO. Paris, Dunod, 1953; 1 vol. 22 cm.

Ueber die makromolekulare Chemie, von HERMANN STAUDINGER. Freiburg i. Br., Hans Ferdinand Schulz, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Les prix Nobel en 1953. *Die Makromolekulare Chemie*, von HERMANN STAUDINGER. Stockholm, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Eröffnungsansprache. Makromolekulare Chemie und Chemiefasern, von HERMANN STAUDINGER, in *Internationaler Chemiefaser-Kongress*. Paris, 1954; 1 fasc. 23 cm.

Die makromolekulare Chemie, von HERMANN STAUDINGER, in *Chimia*, Bd 9, 1955. Aachau, Schweiz, H. R. Sauerländer and Co; 1 fasc. 29,5 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LVII. *Quelques aspects généraux de la science des macromolécules.* Strasbourg, 4-7 octobre 1954. Paris, Éditions du C. N. R. S., 1955; 1 fasc. 24 cm.

Protoplasmatologia Handbuch der Protoplasmaforschung. Bd I. *Die Makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Grotoplasmaforschung*, von HERMANN STAUDINGER, MAGDA STAUDINGER. Wien, Springer-Verlag, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Ueber die Grundlagen der makromolekularen Chemie, von HERMANN STAUDINGER, in *Die Naturwissenschaften*, 1955, Heft 9. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag; 1 fasc. 29,5 cm.

La stabilité des matières plastiques en fonction de leur composition et de leur structure, par HERMANN STAUDINGER, in *Technologie*, vol. 73, no 3, 1955; 1 fasc. photocopié, 23 cm.

Ueber die Entwicklung der makromolekularen Chemie in den Jahren 1920 *bis* 1926, von HERMANN STAUDINGER, in *Festgabe der G. E. P.* Zurich, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Die Bedeutung der Makromolekularen Chemie für das Lebensproblem, von HERMANN STAUDINGER, in *Die Natur das Wunder Gottes.* Bonn, Athenäum-Verlag, 1957; 1 fasc. 20,5 cm.

Das Makromolekül als Baustein der Faserstoffe, von HERMANN STAUDINGER and MAGDA STAUDINGER, in *Textil Industrie*, Heft 8, 1954; 1 fasc. 29,5 cm.

Hommages à A. Féghali. Année jubilaire 1957-1958, préfacé par ABDO FÉGHALI. Beyrouth, 1958; 1 vol. 34 cm.

A contribution to the Physical Anthropology and Population genetics of Sweden. Variations of the ABO, Rh, MN, and P Blood groups, by LARS BECKMANN. Thèse. Lund, Berlingska Baktryckeriet, 1959; 1 vol. 24 cm.

Laporan kongres ilmu pengetahuan nasional Pertama. Disclenggarakan oleh Madjelis Ilmu Pengetahuan Indonesia dari tanggal 3 sampai 9 agustus 1958 di Malang. Djilid Pertama; 1 vol. 24 cm.

Verslag van de plechlige viering van het Honderadvijftigjarig bestaan der Koninklijk Nederlandse Akademie van Wetenschappen met de Teksten der bij die gelegenheid gehouden redevœringen en voordrachten 6-9 *mai* 1958. Amsterdam, V. V. Noord-Hollandsche Uitgeversmaatschappij, 1958; 1 vol. 25,5 cm.

Teoria functiilor de o variabila complexa. Vol. II, de S. STOILOW, in colaborare cu CABIRIA ANDREIAN CAZACU. Bucaresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24 cm.

Monografii de fizica. III. *Structura nucleului atomic si tranzitiile radioactive*, de ALEXANDRU SANIELEVICI, si DRAGOS BOGDAN. IV. *Fizica protectiei contra radiatiilor*, de MIRCEA C. ONCESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 2 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de zootehnie si medicina veterinara. III. *Pesta porcina studio monografic*, de I. GHEORGHIU, S. MIHAITA, V. TOMESCU, I. MARINESCU, P. ONCIOIU, M. POPA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca matematica. II. *Geometrie diferentiala proiectiva*, de TIBERIU MIHAILESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de biologie vegetala. I. *Flora si vegetatia muntilor retezat*, de E. I. NYARADY. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca medicala. XI. *Artroplastia*, de AL. RADULESCU, si N. ROBANESCU, Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca Istorica. VI. *Contributii la studiul satelor devalmase rominesti*, de HENRI H. STAHL. Vol. I. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol., 24,5 cm.

Biblioteca de Antropologie. I. *Cercetari antropologice in tara hategului. Clopotiva monografie*, de ST.-M. MILCU, HORIA DUMITRESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 30 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*, t. LXXXIII, n° 4, 1958 : *Maurice Caullery* 1868-1958, par L. GALLIEN. *Les journées zoologiques franco-belges* 15-18 *mai* 1958 et *XV*^{e} *Congrès international de Zoologie, Londres* 16-23 *juillet* 1958, par L. GALLIEN. Lons-le-Saunier, Maurice Declume, 1958; 2 fasc. 24 cm. (Présentée par M. Courrier.)

La création scientifique complément au guide théorique et pratique de la recherche expérimentale, par René Leclercq. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LXXV. *Les problèmes mathématiques de la théorie quantique des champs*, Lille 3-8 juin 1957. Paris, C. N. R. S., 1959; 1 vol. 24,5 cm.

La vision du passé de Pierre Teilhard de Chardin, par Jean Torlais, in *Le Progrès médical*, nº 2, 1959; 1 fasc. 31 cm.

Institutum zoologicum et botanicum Academiae scientiarum R. P. S. S. Estonicae. *Eesti seente eksikaat Mycotheca estonica*. I, nºs 1-25, par E. Parmasto. Tartu, 1957; 1 fasc. 20,5 cm.

Extraits du *Cahier de Physique*, nº 80, 1957 : *Isomorphisme de la dynamique relativiste des systèmes de points et de la statique classique des systèmes de fils*, par Olivier Costa de Beauregard. Nº 96, 1958 : *Équivalence entre les deux principes des actions retardées et de l'entropie croissante*, par Olivier Costa de Beauregard. Nº 99, 1958 : *L'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin*, par Olivier Costa de Beauregard. 3 tirages à part 24 cm.

Contribution à la méthode des équations aux différences, par Joseph Hersch. Extrait de *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, vol. LX *a*, fasc. 2, 1958. Basel, Birkhäuser Verlag; 1 fasc. 23 cm.

Contribution à la théorie des fonctions pseudo-analytiques, par Joseph Hersch, in *Commentarii mathematici helvetici*, vol. XXX, fasc. 1, 1956; 1 fasc. 23 cm.

Longueurs extrémales et théorie des fonctions. Thèse, par Joseph Hersch. Zurich, Orell Füssli Arts graphiques, S. A., 1955; 1 fasc. 23 cm.

Kulturdenkmäler und Materialkenntnis, von J. Arvid Hedvall; 1 tirage à part 30 cm.

Ueber Reaktionsprodukte von Kobaltoxyden mit anderen metalloxyden bei hohen temperaturen. Inaugural Dissertation, von J. Arvid Hedvall. Uppsala, 1915; 1 vol. 23,5 cm.

Ueber Auflockerung, elektrische Leitfähigkeit und Reaktionsvermögen der Kristallgitter, von J. Arvid Hedvall, in *Svensk Kemisk Tidskrift*, XL, nº 3, 1928. Stockholm Kemistsamfundet; 1 fasc. 23 cm.

Katalytische Aktivität und Ferromagnetismus, von J. Arvid Hedvall und E. Gustavson, in *Chalmers Techn. Inst. Chem.* Labor. III, 1933; 1 tirage à part 23 cm.

Réactivités des corps solides, applications techniques actuelles et perspectives d'avenir, par J. Arvid Hedvall. Extrait du *Colloque international Reactions dans l'état solide*. Paris, Bulletin de la Société chimique de France, s. d.; 1 tirage photocopié 27 cm.

Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, von J. Arvid Hedvall; Photo-Lithoprint Reproduction Edwards Brothers, Inc. Leipzig, Verlag Von Johann Ambrosius Barth, 1938; 1 vol. 22 cm.

Photoactivation of solids and its Effect on Adsorption, by J. Arvid Hedvall, G. Cohn, in *Nature*, vol. 143, 1939; 1 feuillet 21 cm.

X Congresso internazionale di Chimica. *Die Abhaengigkeit der chemischen Aktivitaet fester Stoffe von anderen als thermischen zustandsaenderungen*, von J. Arvid Hedvall. Roma, maggio 1938-XVI; 1 fasc. photocopié 20,5 cm.

Ueber die Herstellung gesinterter Kobalt-Nickel-Legierungen, von S. Cassirer-Bano, J. Arvid Hedvall, in *Zeitschrift für Metallkunde*, Bd 31, 1939, n° 1; 1 feuille photocopiée 29,5 cm.

Experiments on increasing the chemical activity of Cadmium iodide by irradiation, by J. Arvid Hedvall, P. Wallgren, S. Mansson, in *Transactions of the Faraday Society*, n° 230, vol. XXXVI, Part. 6, 1940; 1 fasc. photocopié 20,5 cm.

Die Naturwissenschaften, 1940, Heft 27; *Reaktionsaktivierung von* SiO_2 *durch Vorbehandlung mit Sauerstoff*, von J. Arvid Hedvall, O. Runehagen; 1 feuillet 27 cm.

Id. 1941, Heft 48 : *Ueber den Einfluss von Ultraschall auf die Geschwindigkeit von Anlaufracktionen von Kupfer*, von J. Arvid Hedvall, Olof Jönsson; 1 feuille photocopiée 25 cm.

Fehlbauzustände und Reaktionswege in festen Stoffen, von J. Arvid Hedvall, in *Forschungen und Fortschritte*, nr 29-30, 1941; 1 tirage à part photocopié 29 cm.

Glastechnische Berichte, 1942, Heft 2 : *Reaktionswege und Fehlbaueffekte in glastechnisch und keramisch wichtigen Systemen*, von J. Arvid Hedvall; 1 fasc. photocopié 22,5 cm.

Id. 1942, Heft 9 : *Ueber mangelnde Eindeutigkeit bei der Bestimmung des Transformationspunktes von Glas nach der Dehnungsmethode*, von J. Arvid Hedvall, F. Sandford; 1 feuille 29 5 cm.

The Influence of the transition from ferromagnetism to paramagnetism on catalytic activity, by J. Arvid Hedvall, G. Cohn, in *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 46, n° 8, 1942; 1 tirage à part 25 cm.

Umwandlung und Katalyse, von J. Arvid Hedvall, in *Handbuch der Katalyse*, Bd VI, 1943; 1 fasc. 24 cm.

Reaktionsfördernde Faktoren bei festen Stoffen, von J. Arvid Hedvall, in *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft E. V.*, Bd 24, Heft 10/11, 1943; 1 fasc. 23,5 cm.

Metallytors kemiska aktivitet påverkad av olika tillståndsfaktorer hos metallen, av J. Arvid Hedvall, in *Meddelande från Svenska Metallografförbundet*, n° 35, 1945; 1 feuillet 21,5 cm.

Increasing the Plasticity of Lean Clays by Additions, by J. Arvid Hedvall, B. Lunden, F. Sandford, in *Transactions of the British Ceramic Society*, vol. XLV, 1946. London and Beccles, William Clowes; 1 fasc. 21,5 cm.

Mineralografi ett ungt område för Kemisk Forsning och Teknisk tillämpning, av J. Arvid Hedvall, in *Saertryk af Kemisk Maanedsblad og Nordisk Handelsblad for Kemisk Industri*, nr 9, 1947; 1 fasc. 29 cm.

Reaktionseigenschaften fester stoffe und ihre bedeutung für die technik, von J. Arvid Hedvall, in *Suomen Kemistilehti* A 20, 1947; 1 fasc. 25 cm.

Method for regeneration of plaster of Paris, by J. Arvid Hedvall, F. Sanford, R. Ahlberg, in *The Journal of the American Ceramic Society*, vol. 30, n° 11, 1947; 1 fasc. 27 cm.

Festkrift Tillägnad, av J. Arvid Hedvall. Göteborg, 1948; 1 vol. 26 cm.

Ueber einige neue Ergebnisse von glastechnischem Interesse, von J. Arvid Hedvall, in *Glastechnische Berichte*, Bd 22, Heft 11, 1948-1949. Frankfurt (Main); 1 tirage à part 30 cm.

Oberflächenaktivität und Pulvermetallurgie, von J. Arvid Hedvall, in *Internationale Pulvermetallurgische Tagung*. Graz, 1948; 1 feuille 30 cm.

Elektroteknik och Keramik, av J. ARVID HEDVALL, in *Elektroteknik Tidsskrift*, nr 35, 1949. Oslo, Morten Johanssens Boktrykkeri; 1 fasc. 30 cm.

The question dry versus wet materials in the glass industry, by ÅKE FRÖLICH, J. ARVID HEDVALL, in *Acta polytechnica*, nr 52, 1949; 1 fasc. 25 cm.

Kulturminnesvård och materialkunskap, av J. ARVID HEDVALL, in *Festskrift till Axel Boëthius*, 1949; 1 fasc. 26,5 cm.

Ueber die Beeinflussung der Oberflächenerigenschaften von SiO_2 — *und* Al_2O_3 — *Systemen durch gelöste Gase*, von J. ARVID HEDVALL, in *Zeitschrift Glas- und Hochvakuum-Technik*, Heft 3/4, 1952. Berlin, Rudolph A. Lang Verlag; 1 fasc. 30 cm.

Objets de valeur culturelle et connaissance des matériaux, par J. ARVID HEDVALL, in *Museum*, vol. V, nº 1, 1952; 1 fasc. photocopié 29,5 cm (en langues anglaise et française).

Sinterung und Festkörperaktivität, von J. ARVID HEDVALL, in *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, Bd 30, Heft, 1953; 1 fasc. 30 cm.

The reactivity of solids, by J. ARVID HEDVALL, in *Journal of Chemical Education*, vol. 30, 1953; 1 extrait 28 cm.

Academia brasileira de Ciencias. *Principal results about the reactivity of solids*, by J. ARVID HEDVALL. Rio de Janeiro, Serviço grafico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatistica, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Université libre de Bruxelles. Faculté des sciences appliquées. Chaire Henri Speciael 1954-1955. *La Chimie des solides*, par J. ARVID HEDVALL; 1 vol. multiopié 27 cm.

Proceedings of the international Symposium on the Reactivity of solids. Gothenburg 1952. Part I, by HALVARD LIANDER, GUSTAV HÖSSJER, J. ARVID HEDVALL, LENNART SIMOUSSON, ERIK HEMLIN. Part. II: *Résultats récents obtenus dans l'étude des phénomènes de dépolarisation dans les couples électro-chimiques au bioxide de manganèse*, par JEAN-P. BRENET, ANNE MOUSSARD-BRIOT. Gothenburg, 1954; 2 vol. 26 cm.

Diffusion in einigen Oxydsystemen, von J. ARVID HEDVALL, in *Warmfeste und Korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe*, 1955. Reute, Tirol; 1 fasc. 23 cm.

Akademie der Wissenschaften und der Literatur. Die Anwendung der physikalischen Chemie zur Konservierung antiker Kunstwerke und in der modernen Bautechnik, von J. ARVID HEDVALL. Wiesbaden, Akademie der Wissenschaften und der Literatur in Mainz, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Kemi, Arkeologi, Museologi och Byggteknik, av J. ARVID HEDVALL, in *Det Kong. Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger*, Bd 30, 1957. Trondheim, I Kommisjon Hos F. Bruns Bokhandel; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, Bd 5, nº 13, 1914 : *Ueber Kobaltmagnesium-rot*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 5, nº 16, 1914 : *Ueber die Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 5, nº 18, 1914 : *Ueber die Reaktion zwischen Zinndioxyd un Kobaltoxydul bei höheren Temperaturen*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 6, nº 2, 1915 : *Ueber zwei neue Beispiele von Mischkristallbildung zwischen Metalloxyden*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 7, nº 14, 1918 : *Ueber die Zersetzung von* BaO_2 *und die Reaktionsfähigkeit des Gebildeten Baryumoxyds*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 7, nº 20, 1919 : *Studien über einige bei niedrigen Temperaturen eintretenden und schnell verlaufenden oxydreaktionen mit Hilfe von Erhitzungskurven*, von J. ARVID HEDVALL, NILS VON ZWEIGBERK. — Bd 8, nº 11, 1921 : *Studien über die durch verschiedene*

herstellungsweise Hervorgerufenen eigenschaftsveränderungen einiger Glühbeständigen metalloxyde mit Hilfe von Röntgenstrahleninterferenz, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 17 A, n° 1, 1943 : *On the Influence of the Gas present at the production of Ferric Oxide on its Surface Development and Adsorption capacity*, by J. ARVID HEDVALL, TORSTEN GÜNTHER. — Bd 17 A, n° 12, 1943 : *The influence of the atmospheric factors of production on the chemical activity and the grain distribution of powders*, by J. ARVID HEDVALL, A. LUNDBERG. Bd 17 A, n° 11, 1943 : *Photo-adsorption effects in the Systems pigment-fluid phase*, by J. ARVID HEDVALL, S. NORD. — Bd 17 A, n° 22, 1943 : *On the influence of the crystal structure of pigments on their surface activity and the oxidation of surrounding films of Linseed oil*. I, by J. ARVID HEDVALL, H. HELANDER. — Bd 18 A, n° 11, 1944 : *The velocity tarnishing on Metals as Influence by supersonic Waves*, by J. ARVID HEDVALL, GUNNER EKWALL. — Bd 19 A, n° 14, 1944 : *Untersuchung der Reaktionskinetik im pulversystem* MgO-*Salz*, von ROBERT JAGITSCH, J. ARVID HEDVALL. — Bd 19 A, n° 15, 1944 : *Ueber die Herstellung von* BaO_2 *und seine Reaktionen mit oxyden*, von J. ARVID HEDVALL, LARS HILLERT. — Bd 19 A, n° 27, 1944 : *Ueber die Kristallisation von Glasmassen und ihre Abhängigkeit von Rohmaterial und Zusätzen* I, von J. ARVID HEDVALL, BO SIMMINGSKÖLD, ÅKE FRÖLICH. — Bd 22 A, n° 24, 1946: *Ueber die Kristallisation von Glasmassen und ihre Abhängigkeit von Rohmaterial und Zusätzen*. II, von BO SIMMINGSKÖLD, J. ARVID HEDVALL. — Bd 22 A, n° 25, 1946 : *Ueber die Radiometrische Analyse Geringer uran-mengen bei unbekannten verhältnis uran Radium*, von K. E. ZIMENS, J. ARVID HEDVALL. — Bd 24 B, n° 3, 1946 : *The influence of the Crystal Structure of Colour Pigments on their Surface Activity and on the Oxidation of Linseed oil films*, by J. ARVID HEDVALL, B. LUNDBERG, 18 fasc. 21 cm.

Extraits de *Blad för Bergshandteringens Vänner*, 1922 : *Ur sven Rinmans reseanteckningar*, av J. ARVID HEDVALL. 1923 à 1926 : *Ur sven Rinmans anteckningar*. II, III, IV, V, av J. ARVID och CARIN HEDVALL. Örebro, Dagblads Tryckeri; 5 fasc. 22,5 cm.

Extraits de *Svensk Kemisk Tidskrift*, Häft 7, 1925 : *Platzwechselreaktionen beim Erhitzen von Sulfiden, Carbiden, Phosfiden, Silikaten und Spinellen zusammen mit Erdalkalioxyden*, von J. ARVID HEDVALL. — XXXIX, 1927 : *Ueber die Bestimmung von Reaktionstemperaturen mit Erhitzungskurven und über eine Methode den Umsetzungsgrad bei Platzwechselreaktionen zu bestimmen*, von J. ARVID HEDVALL, E. GUSTAFSSON. — XLII, 1930 : *Ueber Umsetzungen zwischen Eisen-3-Oxyd und Siliziumoxyd*, von J. ARVID HEDVALL, PER SJÖMAN. — XLVII, 1935 : *Ueber einen Licht-Dunkel-Effekt in Bezug auf das Adsorptionsvermögen der Phosphore*, von J. ARVID HEDVALL, IVAR AFZELIUS. — XLVII, 1935 : *Ueber Reaktionsfähigkeit und Katalytische Aktivität der festen Materie in Uebergangszuständen*, von J. ARVID HEDVALL. 1940, n° 4 : *Ueber eine neuartige strukturempfindliche Erscheinung an Kristallen*, von J. ARVID HEDVALL, P. WALLGREN, S. MÅNSSON. — LIII, 1941 : *Orientierende Messungen über die Beeinflussung der magnetischen Suszeptibilität durch Struktur- und Gefügeänderungen*, von K. E. ZIMENS, J. ARVID HEDVALL; 5 fasc. de 21 cm et 2 de 23,5 cm.

Extraits de *Arkiv för Kemi utgivet av Kungl-Svenska Vetenskapsakademien*. Bd 4, nr 28, 1952 : *Some contributions to the question of crystallographic transition and crystal cracking*, by J. ARVID HEDVALL, OLOF CARLANDER. — Bd 6, Heft 19, 1953 : *Methods of regulating the surface activity and their principal importance for powder metallurgy and powder ceramics*, by J. ARVID HEDVALL. — Bd 13, nr 33, 1958 : *Ueber*

die Einwirkung der Vorbehandlung und Transformation auf Adsorptions- und Reaktionsfähigkeit verschiedener Glassorten und SiO_2 *Modificationen.* Stockholm, Almqvist and Wiksell; 3 fasc. 24 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Anorganische, Chemie* : Bd 86, 1914 : *Ueber Rinmans Grün*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 93, 1915 : *Weiteres über Reaktionen zwischen* CoO *und anderen Metalloxyden bei hohen Temperaturen*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 96, 1916 : *Ueber die Bestimmung der Dissoziationstemperaturen mit Hilfe, von Abkühlungs-, und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmung beim Kobaltoxydoxydul*, von J. ARVID HEDVALL. — *Ueber die Bildung von Kobaltaluminat, Kobaltorlhostannat und Rinmans Grün*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 98, 1916 : *Ueber die Bildungs- und Zersetzungstemperaturen der Karbonate von* Ca, Sr, Ba *und* Mg *beim Druck einer Atmosphäre*, von J. ARVID HEDVALL. — *Ueber das Reaktionsvermögen im festen Zustande von Kieselssäureanhydrid mit den Oxyden von* Ca, Ba *und* Mg, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 103, 1918 : *Ueber einige neue Mischkristalle und Verbindungen von Nickeloxydul mit anderen Metalloxyden*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 116, 1921 : *Ueber ein bisher Unbekanntes Kupferaluminat vom Spinelltypus*, von J. ARVID HEDVALL, JOSEF HEUBERGER. — Bd 119, 1921 : *Ueber die Einwirkung geschmolzener Alkalichloride auf Kupferoxyd*, von J. ARVID HEDVALL, GUNNAR BOOBERG. — Bd 121, 1922 : *Ueber die Farbe des Eisenoxyds*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 122, 1922 : *Saureplatzwechsel in festen Phasen I. Carbonate der Erdalkalien und Magnesiumcarbonat*, von J. ARVID HEDVALL, JOSEF HEUBERGER. — Bd 128, 1923 : *Säureplatzwechsel in festen Phasen* II und III, von J. ARVID HEDVALL, JOSEF HEUBERGER. — Bd 140, 1924 : *Platzwechselreaktionen zwischen festen Phasen*, IV, von J. ARVID HEDVALL, J. HEUBERGER. — Bd 146, 1925 : *Beitrag zur Kenntnis der Komplexen Uranylcarbonate*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 154, 1926 : *Reaktionen von Erdal. Kalioxyden mit Sulfiden, Carbiden, Siliziden und Phosphiden*, von J. ARVID HEDVALL, E. NORSTRÖM. — Bd 162, 1927 : *Zur Kritik der Arbeiten von Herrn Balarew über Reaktionen Zwischen festen Stoffen*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 170, 1928 : *Ueber die Bestimmung von Reaktionstemperaturen mit Erhitzungskerven in Pulvergemischen*, von J. ARVID HEDVALL, E. GUSTAFSSON. — Bd 197, 1931 : *Ueber die Rolle der Ionen und Kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande*, von J. ARVID HEDVALL, E. GARPING, M. LINDEKRANTZ, L. NELSON. — Bd 205, 1932 : *Ueber die Einwirkung von Schmelzbaren Reaktionsprodukten oder vorausgebildeten Eutektika auf die Umsetzungsbeträge bei Reaktionen in Pulvergemischen*, von J. ARVID HEDVALL, INGEMAR BERGSTRAND. — *Die Bildungsweise der Kobaltitmodifikation des Rinmangrüns*, von J. ARVID HEDVALL, FAGE NILSSON. — Bd 221, Heft 1, 1934 : *Die zufolgue Auflockerung des Metalloxyds und kristallographischen Umwandlungen des Quarzes gesteigerte Bildungsgeschwindigkeit von Silikaten in pulverförmigen gemischen*, von J. ARVID HEDVALL, G. SCHILLER. — Bd 226, Heft 2, 1936 : *Die Reaktivität des roten bzw. gelben Bleioxyds mit Kieseldioxyd*, von J. ARVID HEDVALL, A. ELDH. — Bd 220, Heft 4, 1936 : *Ueber die Reaktionsfähigkeit von Legierungen bei Umwandlungen im festen zustande.* II, von J. ARVID HEDVALL, U. ROSEN. — Bd 234, Heft 3, 1937 : *Ueber den Einfluss von Uebergangszustanden auf die Bildungsgeschwindigkeit des Kobaltspenills aus festen Oxyden*, von J. ARVID HEDVALL, LISA LEFFER. — Bd 240, Heft 1, 1938 : *Reaktionsversuche im festen zustand mit Gemischen aus aktiven* Fe_2O_3 *und* CaO, von J. ARVID HEDVALL, S. O. SANDBERG. — Bd 243, 1940 : *Ueber die Auflösungsgechwindingkeit von Antimon, Silber und Cadmium in Gebiet ihrer Umwandlungs-*

punkte, von J. Arvid Hedvall. — *Ueber die Einwirkung von Umwandlungsprozessen und von aggressiven gasen auf die Reaktionsfähigkeit des Kieseldioxyds*, von J. Arvid Hedvall, Kaj Olsson. — Bd 248, 1941 : *Reaktionen unterhalb* 800° *in Pulvergemischen aus Kalk und einigen Glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 251, 1943 : *Ueber den Einfluss der Gasatmosphäre bei der Herstellung von Eisen* (III)- *oxyd auf die Oberflächenentwicklung und Adsorptionsfähigkeit*, von J. Arvid Hedvall, Torsten Günther. — Bd 258, Heft 3-5, 1949 : *Aus der Entwicklung und Anwendung der Reaktionslehre des festen Zustandes*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 262, Heft 1, 1950 : *Hochtemperatureflüchtigkeit und Festdiffusion bei Pulverreaktionen*, von J. Arvid Hedvall, Robert Jagitsch. — Bd 272, Heft 1-4, 1953 : *Ueber die thermische zersetzung von Dolomit*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 283, Heft 1-6, 1956 : *Ueber der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf Mahl- und Separierungsvorgänge bei festen Stoffen*, von J. Arvid Hedvall. Leipzig und Hamburg, Leopold Voss; 35 fasc. 23 cm.

L'individualité de l'activité de surface chez les corps solides et l'application technique de cette activité, par J. Arvid Hedvall; 1 tirage à part, s. d., 29 cm.

On the reactivity of solid phases, by J. Arvid Hedvall; 1 fasc. photocopié, s. d.; 23 cm.

État actuel et évolution des recherches et de l'application technique dans le domaine de la réactivité des corps solides, par J. Arvid Hedvall; 1 fasc. s. d., 24 cm.

Reaktionseigenschaften fester Stoffe und ihre Bedeutung in der chemischen Technologie, von J. Arvid Hedvall; 1 tirage à part photocopié, s. d.; 24 cm.

Cernets the new ceramics, by V. D. Frechette, J. Arvid Hedvall, in *Pulverteknik*, nr 16, s. d.; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1930, n° 10 : *Ueber Gitterauflockerung und Reaktionsvermögen im Festen Zustand*, von J. Arvid Hedvall. — 1935, n° 7 *a* : *Ueber die im verlauf von Phasenänderungen in festen Stoffen auftretende erhöhung der chemischen Reaktionsfähigkeit*, von J. Arvid Hedvall. — 1939, n° 45 : *Reaktionsversuche mit aktivierten festen Stoffen*, von J. Arvid Hedvall. — 1940, n° 46 : *Die Einwirkung von Dauernder umwandlung eines katalysators auf die Reaktionsausbeute*, von J. Arvid Hedvall, Lennart Wikdahl. — Bd 59, Heft 5, 1955 : *Corrosion of non-metal Materials : An urgent research project*, by J. Arvid Hedvall. — Bd 61, Heft 1, 1957 : *Aktuelles in der heterogenen Katalyse*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 63, Heft 1, 1959 : *Reaktionsversuche in Pulvergemischen aus verschiedenen Glassorten* SrO, CaO *und* MgO, von J. Arvid Hedvall; 7 tirages à part 29,5 cm.

Extraits de *Angewandte Chemie*, Bd 44, 1931 : *Ueber die Reaktionsfähigkeit im festen zustande und ihre Abhängigkeit von auflockernden Faktoren*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 49, 1936 : *Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionsfähigkeit des festen zustandes*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 54, 1941 : *Aktivierungseffekte an festen Stoffen, insbesondere Bestrahlung und Änderung des magnetischen zustandes*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 63, n° 3, 1951 : *Zur Entwicklung der Chemie des festen zustandes Robert Fricke zum Gedächtnis*, von J. Arvid Hedvall. — Bd 68, Heft 6, 1956 : *Chemischer Schutz von Bauwerken und Kunstgegenständen*, von J. Arvid Hedvall; 5 tirages à part 30 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er JUIN 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **PRÉSIDENT** signale à l'Académie la présence de Sir **ALFRED EGERTON**, Membre de la « Royal Society », Professeur honoraire à l'Université de Londres. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Glimmen, Pays-Bas, le 29 avril 1959, de M. **HILMAR JOHANNES BACKER**, Correspondant pour la Section de Chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **MARCEL DELÉPINE.**

M. **LOUIS DE BROGLIE** dépose sur le Bureau la *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an* 1960, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES.

M. **LOUIS HACKSPILL** présente un Ouvrage de la Collection *Euclide* dont il dirige la Section de Chimie. Celui-ci est intitulé : *Traité de Chimie biologique*, par LOUIS GENEVOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, et comporte trois volumes, au total 880 pages. Il s'adresse en premier lieu aux étudiants des Facultés des Sciences et aux élèves des Écoles Supérieures de Chimie.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Paul Brien**, le volume I des *Résultats de deux missions zoologiques Cemubac* (Centre scientifique et médical de l'Université libre de Bruxelles en Afrique Centrale) *au Stanley-Pool*, 1957-1958, écrit en collaboration avec MM. Max Poll et Jean Bouillon;

par M. **Georges Kuhnholtz-Lordat**, une collection de tirages à part de ses travaux d'Agronomie et plusieurs Ouvrages parmi lesquels : 1° *La Terre incendiée, essai d'Agronomie comparée*; 2° *Précis de Phytogénétique*. Préface de M. Pierre-Paul Grassé; 3° *L'écran vert*; 4° *Contribution à la mise en valeur de la costière du Gard* (*Étude du milieu*), en collaboration avec MM. Jean Bordas, J. Long, Paul Marcelin, Paul Marres et J.-P. Nègre; 5° *Hommage au Professeur G. Kuhnholtz-Lordat*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Suggestions to authors of the Reports of the United States Geologica Survey*. Fifth Edition.

2° *Jubilee publication in the commemoration of Professor H. Fujimoto sixtieth birthday*.

ÉLECTIONS, COMMISSIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

M. **Jean Piveteau**, est désigné pour représenter l'Académie à la IVe Session du Congrès Panafricain de Préhistoire, qui se tiendra à Léopoldville, du 22 au 29 août 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Sur la « fenêtre » de Castelvecchio (Alpes Maritimes italiennes).* Note de MM. **Jean-Paul Bloch**, **Paul Fallot** et **Marcel Lanteaume.**

Dès 1910, J. Boussac ([1]), ([2]) signala dans la région de Castelvecchio l'apparition de « Flysch calcaire », nummulitique en fenêtre sous une série briançonnaise. Rovereto ([3]) admit l'existence d'une fenêtre mais attribua la série chevauchante à la Nappe du Grand Saint-Bernard. Récemment, Streiff ([4]) considéra que le Flysch est simplement effondré, en graben, au milieu des terrains qui l'encadrent.

Les investigations menées dans les Alpes Maritimes italiennes par deux d'entre nous (P. F. et M. L.) les obligèrent à examiner à nouveau la région de Castelvecchio, avec le troisième signataire de cette Note (J. P. B.) qui a, de son côté, entrepris l'étude des Alpes Ligures. Nos observations en commun portèrent en 1957 sur la zone comprise dans le périmètre suivant : Poggio Balestrino, Monte Pesalto, Cisano sul Neva, Monte Areno, Monte Alpe. En 1958 l'un d'entre nous (J. P. B.) les étendit vers le Nord-Ouest jusqu'au Monte Galero. Encore que fragmentaires, nos levés au 25 000e apportent des données concrètes sur ce problème.

1. L'âge des schistes gréso-calcaires. — L'étude d'échantillons recueillis tant aux abords de Zuccarello que dans la région de Bergalla révèle des débris de Nummulites, d'Orthophragmines et de *Lithothaminum.* Si cette série est donc en partie éocène, il n'est pas encore possible de préciser si elle comporte, en outre, des niveaux plus anciens ou plus récents. Sous cette réserve nous la qualifierons ici de nummulitique. Toujours schisteuse, elle affleure dans la vallée du Torrente Neva, à l'amont de Zuccarello et, vers l'Est, dans la vallée du Rio del Ponte en direction de Barescione.

2. Encadrement des affleurements de la série gréso-calcaire. — Le Nummulitique gréso-calcaire est dominé, au Nord du Rio del Ponte et au Nord-Est du Torrente Neva, par des crêtes escarpées régnant depuis le Poggio Balestrino jusqu'au col San Bernardo, par le Poggio dell'Arpe, Rocca Pian de Prati, le Bric Arzenna et le Bric Schenasso. La série qui les constitue comporte du Permien, du Werfénien, surtout gréseux, et 2-300 m de calcaires et dolomies rapportées au Trias.

Au Midi, les schistes gréso-calcaires sont limités et dominés par des

formations surtout dolomitiques et calcaires qui culminent au Sud du Rio del Ponte, au Monte Acuto (747 m), au Poggio Grande (802 m) puis, à l'Ouest du Torrente Neva, au Monte Arena, au Monte Alpe (1056 m) et au Monte Galero (1708 m) dont le versant oriental domine le col San Bernardo. Cet élément méridional est constitué par du Permien, du Werfénien gréseux, un Trias calcaréo-dolomitique, du Rhétien et du Lias dont la base, sinémurienne, était d'ailleurs bien connue. Sa série ne paraît différer de celle de l'élément septentrional que par le fait qu'elle se complète de Lias.

3. Rapports des schistes nummulitiques avec leur encadrement. — Les contacts cartographiés en commun (1957) nous ont montré que les couches nummulitiques sont incontestablement chevauchées par les séries qui les encadrent, l'ensemble étant affecté de quelques anticlinaux et synclinaux.

a. Bassin du Rio del Ponte. — Les schistes gréso-calcaires constituent depuis Barescione jusqu'au col de San Antonio une bande occupant le lit du Rio del Ponte, constituant le bas de son versant sud et la bonne moitié de son versant nord. Leur affleurement s'élargit vers le bassin de réception du torrent à hauteur des hameaux de Cuneo et de Bergalla.

Au versant nord, ils supportent la masse dolomitique formant l'arête Poggio Balestrino-Rocca Pian di Prati et le massif dominant Castelvecchio à l'Est. Au Nord du hameau de Poggio di Balestrino, une lame de schistes permiens s'intercale au contact des deux formations.

Localement, des masses de Werfénien et surtout de Trias dolomitique reposent contre ou sur le Nummulitique du versant, en contrebas de Poggio et de Balestrino. Elles pourraient représenter les restes d'un repli de la série chevauchante a raboté à sa base.

Le versant méridional du vallon sera évoqué § *a*.

b. Abords du col de San Antonio. — En tête du bassin du Rio del Ponte et au col de San Antonio qui le sépare de celui de Castelvecchio les schistes gréso-calcaires s'étendent d'Ouest en Est par le col, chevauchés au Nord par le Trias de la Rocca Pian di Prati, au Sud, par celui de Rocca Grande (massif de Poggio Grande).

Mais le Tertiaire ne règne pas partout dans le bassin de réception du Rio del Ponte. Grâce à une élévation d'axe vers l'Ouest, apparaissent sous lui des éléments de son substratum, dont il sera traité plus loin.

c. Bassin de Castelvecchio-Col San Bernardo. — Le Torrente Neva s'écoule du Nord-Ouest au Sud-Est. Entre des versants de terrains secondaires appartenant aux éléments chevauchants, le fond de sa vallée entame, des abords du col San Bernardo jusqu'à l'issue nord de Zuccarello la même formation tertiaire à laquelle appartiennent en particulier le versant de Vecersio, l'éperon de San Bernardo de Vecersio, le bas de celui de Castelvecchio, les abords de Stra et d'Erli.

Au versant nord-est, entre la Rocca Pian de Prati et le col San Bernardo, la superposition du Trias aux schistes gréso-calcaires est manifeste, notamment entre le col de San Antonio et le petit sommet formant la terminaison de la crête de San Bernardo di Vecersio (en 30,5/87, feuille Zuccarello de la carte italienne au 1/25 000e).

Entre ce sommet et le virage du km 5 de la route menant de Castelvecchio au col de la Bormida, le contact est masqué par les éboulis. A la borne 5, le Werfénien dessine un synclinal au Nord duquel son substratum permien se dégage et règne jusqu'au pied de la Rocca Barbena qui est constituée par du Trias.

Le contact anormal entre les schistes gréso-calcaires et la série chevauchante s'observe clairement entre ledit km 5 et le pied sud du Bric Schenasso, dessinant des « rentrants » à chaque vallon affluent (Rio Vernea, Rio Collarea, région de Le Volte). Localement, à la base des dolomies, s'intercale du Werfénien (entre Costa et le Bric Azenna), voire une lame de Permien au-dessus de Berioli.

La coupure du Rio Collarea montre qu'au Nord du Bric del Vigio le Trias chevauchant est affecté d'un anticlinal déversé dont le cœur de Permien se prolonge jusqu'à Cerri. Les couches de ce pli reposent par la tranche sur les schistes gréso-calcaires.

Enfin, plus au Nord-Ouest encore, le Trias du Pizzo della Croce repose aux environs de Casa Volpe sur ces mêmes schistes. Le contact se poursuit jusqu'au Bric Schenasso où le Permien s'y intercale de nouveau.

En tête du haut Torrente Neva, le Tertiaire occupe les versants des Case Corrado, à l'Est, des Case Mattia et Pigliana, à l'Ouest. Il atteint le Sud du Poggio Coppa d'Oro (sous le lacet du km 8 de la route), puis les Case Lisotti et Nanin, dans le vallon du Barchetto. Il disparaît au bas du bassin de réception de ce ruisseau, sous la masse des brèches du Galero.

Nous n'avons plus identifié le contact anormal dans la région du col San Bernardo entre le Bric Schenasso et le Poggio Coppa d'Oro. Le sort et les limites des schistes nummulitiques au versant septentrional du col nous sont encore inconnus.

Les contacts entre les schistes nummulitiques et l'élément sud ne sont pas moins nets et montrent.

a. Bassin du Rio del Ponte. — Le versant sud de ce ravin est principalement entaillé dans les dolomies subordonnées au Lias du Poggio Grande. Le contact anormal entre leur base et les schistes gréso-calcaires s'observe dans la forêt, entre la Casa Cantarana et le confluent du Rio del Ponte avec le ruisseau descendant de Balestrino.

Des lambeaux de Werfénien apparaissent localement entre dolomies et Nummulitique. En tête du Torrente del Ponte, le contact s'observe à l'Est de Rocca Grande (721 m), puis au Nord de ce sommet.

b. Bassin du Torrente Neva. — Depuis cette roche, vers le Sud-Ouest, le Tertiaire, pendant au Sud, disparaît sous les dolomies prolongeant celles du massif de Poggio Grande, qui forment l'éperon de la Croce di Torrassa et se prolongent par le petit mamelon du château de Zuccarello. Le contact passe immédiatement au Nord de ce village, à l'Ouest duquel il est coupé par le Torrente Neva. Il sinue en contrebas de l'arête du Monte Alpe, par l'éperon du Poggio-Monfalcone pour s'abaisser vers le Nord non loin du torrent.

Mais dans ce versant broussailleux, les choses ne sont peut-être pas aussi simples qu'elles le paraissent. Selon l'un de nous (J. P. B.) il semblerait qu'un lambeau avancé de la série chevauchante du Nord vienne s'intercaler entre les schistes tertiaires et le complexe surincombant du Galero.

Ainsi, 5 km au Nord-Ouest de Zuccarello, dans le ravin du Rio Bossolasco, a-t-il observé, sur le Nummulitique, des grès et quartzites du Werfénien et du Trias dolomitique appartenant à la série du Nord et supportant l'énorme masse conglomératique du Monte delle Gettine (1111 m) qui est un contrefort du Galero et appartient à l'élément sud.

Ces premières observations établissent donc que, de Zuccarello aux abords du col San Bernardo, puis dans le haut Rio del Ponte, les schistes gréso-calcaires en partie nummulitiques apparaissent en fenêtre sous un ensemble chevauchant, principalement constitué de Trias.

Qu'il s'agisse d'une seule série en recouvrement, formée tant des éléments du Nord que du Sud de la fenêtre, ou du dispositif plus complexe envisagé ci-dessus (J. P. B.), l'essentiel est la constatation de la superposition tectonique visible du Secondaire au Tertiaire sur une extension de plus de 6 km du Nord-Ouest au Sud-Est et de 5 à 6 km d'Ouest en Est.

4. Le substratum des schistes nummulitiques. — La série subordonnée au Tertiaire est visible en quelques endroits.

1° Le Trias constituant le Poggio Balestrino et son sommet 539 repose au Sud et au Sud-Est sur les schistes gréso-calcaires. Vers l'Est ces schistes, réduits à 30-40 m d'épaisseur, reposent à leur tour sur un élément qui comporte des calcaires marmoréens bleus, surmontant du Trias dolomitique. Au revers nord du Poggio Balestrino les éboulis masquent les contacts. Il semble cependant que les schistes gréso-calcaires se pincent entre l'unité septentrionale chevauchante et ce substratum et que, notamment au Nord du col séparant le Poggio Balestrino du Poggio dell'Arpe, les deux unités reposent l'une sur l'autre avec, à cet endroit même, l'intercalation d'un mince coussinet de schistes gréso-calcaires.

La série subordonnée comporte, outre des calcaires et dolomies, des calcaires marmoréens que nous ne connaissons pas dans l'élément chevauchant.

2° Dans le bassin de réception du Rio del Ponte, à l'Ouest de Bergalla, pointe au milieu des schistes gréso-calcaires un élément subordonné comportant du Werfénien sur lequel reposent des calcaires marmoréens recristallisés totalement stériles qui paraissent lui être liés stratigraphiquement. Nous ignorons encore si cet ensemble subordonné est enraciné et s'il est l'équivalent du substratum de Poggio Balestrino dont il possède, semble-t-il, les calcaires marmoréens.

3° Entre Castelvecchio et Erli un élément déjà souvent décrit apparaît en anticlinal sous les schistes gréso-calcaires. Il comporte du Permien, du Werfénien et des calcaires marmoréens plus ou moins noduleux, de couleur rose ou crème, que d'aucuns attribuent au Trias ce qui est peu vraisemblable, d'autres au calcaire de Guillestre. La présence d'une passée de schistes écrasés entre le permo-werfénien et le calcaire interdit de préciser leurs rapports originels.

Avec J. Boussac et Rovereto, nous estimons que cet élément apparaît bien sous les schistes gréso-calcaires qui le recouvrent. Mais là encore, on ignore s'il est enraciné sur place ou emballé dans le Nummulitique.

4° Au virage de Berioli, un rocher de Werfénien supporte à la route même un placage de calcaire marmoréen. Peut-être s'agit-il d'un bloc exotique emballé dans les schistes tertiaires.

5° A l'Ouest du ravin de Gazzo, les schistes gréso-calcaires, surmontés à Casa Volpe par les dolomies chevauchantes, coupent obliquement la crête du Pizzo della Croce. Ils reposent, en pendant au Nord, sur des calcaires marmorisés sous lesquels pointe le Werfénien de Rocca della Merla (754) disposé en un synclinal déversé au Sud.

Sur le prolongement de ce pli, de Cerisola au Pian dei Fiori, règnent de petits replis déversés au Sud-Ouest formés de grès apparemment werféniens et de calcaires marmoréens, pinçant des synclinaux de schistes gréso-calcaires. Ces accidents se retrouvent avec leurs marbres, 1 km au Nord-Ouest, en lames dans le Nummulitique, dans le ravin de Barchetto. Les schistes tertiaires qui les enveloppent, du Sud-Ouest de Cerisola au Pian dei Fiori, se relient à ceux des Case Nanin et de tout le bassin de réception du Torrente Neva.

6° La lame de Vecersio représente un cas particulier. En contre bas de Vecersio, entre San Bernardo di Vecersio et le pied nord de l'arête de la Croce di Torrassa, les schistes gréso-calcaires laissent apparaître une lame de calcaires marmoréens de tons bleu et crème, d'âge indéterminé, qui peut représenter une lentille calcaire insérée stratigraphiquement dans cette formation ou au contraire un élément allochtone.

Cette lame mise à part, toutes les formations subordonnées aux schistes gréso-calcaires comportent, des abords de Balestrino au revers sud du col San Bernardo, du Werfénien surmonté de calcaires marmorisés. Les couches à faciès de Guillestre qui les accompagnent au Sud-Ouest de Castelvecchio leur confèrent un cachet briançonnais indubitable; mais rien ici ne permet de préciser ni leur âge ni si elles sont en place ou charriées.

6. Conclusion. — Sans entrer dans plus de détails nous pouvons considérer comme vérifiées les vues anciennes de J. Boussac, et y ajouter quelques précisions.

Dans la région comprise entre Zuccarello et le col San Bernardo, la superposition spectaculaire de l'ensemble chevauchant à la série gréso-calcaire est hors de doute. Il en est de même vers l'Est, dans le haut bassin du Rio del Ponte.

Le terme de « fenêtre » peut donc s'appliquer à ce dispositif, sous ces réserves qu'au Nord du San Bernardo nous ne savons, faute d'y avoir été, ni ce que devient la série tertiaire, ni l'extension et le mode de gisement de la série chevauchante. Vers l'Est, la série schisto-calcaire échappe en l'air à l'Orient et au Nord du Poggio Balestrino, et son extension comme ses limites septentrionales restent aussi à cartographier.

Le substratum secondaire des schistes nummulitiques ne laisse voir que des termes stratigraphiques peu nombreux, mais auxquels l'apparition de calcaires ressemblant à ceux de Guillestre confère un caractère qui les distingue de la série chevauchante.

Quant aux éléments charriés, leur partie méridionale présumée frontale, se relie à la longue bande de formations mésozoïques qui règne, vers l'Est, jusqu'au Nord de Ceriale et qui, au Nord-Ouest, se prolonge par le Galero vers la zone de l'Antoroto, avec laquelle ses rapports tectoniques restent à préciser.

Si, dans la région étudiée ici, le Tertiaire apparaît incontestablement en fenêtre, nous ne possédons encore aucune donnée valable sur les rapports des éléments charriés, entre eux, avec le Permien du Monte Guardiola, avec les gneiss affleurant à l'Est du Monte Barbena ou avec les puissantes masses de Trias du massif du Monte Ravinet.

De minutieuses recherches futures dans ces secteurs pourront seules dire si les éléments chevauchants définis ci-dessus forment une nappe au sens strict du terme, ou s'il s'agit de débris de la couverture du massif gneissique et permien de Bardineto, simplement décollés et déplacés vers le Sud.

(1) J. Boussac, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 1163.
(2) J. Boussac, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1912.
(3) G. Rovereto, *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 2, 1939.
(4) P. Streiff, *Zur Geologie des Finalese* (*Thèse*, Zurich, 1956).

GÉOLOGIE. — *Mesures d'âge de monazites de Madagascar.* Note (*) de MM. **Louis H. Ahrens, Henri Besairie** et **Aluyn J. Burger.**

Six échantillons de monazite ont été étudiés au National Physical Research Laboratory de Prétoria. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration (poids %).				Composition isotopique Pb.				Age calculé (millions d'années).			
N°.	U.	Th.	Pb.	Rad Pb.	$\frac{206}{204}$.	$\frac{207}{204}$.	$\frac{208}{204}$.	Age adopté.	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}}$.	$\frac{Pb^{207}}{U^{235}}$.	$\frac{Pb^{206}}{U^{238}}$.	$\frac{Pb^{208}}{Th^{232}}$.
1...	0,257	7,71	0,196	95,7	760	65	6 820	850	830	590	530	500
	±0,002	±0,02	±0,002		±15	±1	±140	±40	±40	±50	±50	±50
2...	0,201	6,24	0,213	95,2	157	25,5	1 660	900	920	660	580	660
	±0,002	±0,02	±0,003		± 3	±0,4	± 40	±40	±50	±50	±50	±50
3...	0,109	12,86	0,262	98,6	136	22,8	4 935	600	600	430	400	430
	±0,002	±0,02	±0,003		± 4	±0,7	±150	±30	±30	±40	±40	±40
4...	0,141	7,88	0,172	98,3	251	29,1	4 100	550	510	480	470	450
	±0,002	±0,02	±0,002		± 5	±0,5	± 80	±30	±40	±40	±40	±40
5...	0,237	10,00	0,099	99,4	850	65,0	10 620	550	560	260	220	200
	±0,002	±0,02	±0,002		±25	±2	±300	±30	±40	±40	±40	±40
6...	0,174	3,18	0,031	94,6	243	28,4	1 080	550	470	240	220	160
	±0,002	±0,02	±0,002		± 4	±0,5	± 20	±30	±40	±40	±40	±40

1. *Mananjary.* — Monazite alluviale recueillie à l'embouchure du fleuve Mananjary (côte Sud-Est) qui draine les formations gneissiques et micaschisteuses localement granitisées des groupes aurifères (Ampasary et Vohilava) du Système du Vohibory. La monazite provient des granites et non des schistes cristallins. Nous avons dans la même région un âge conventionnel de 2140.10^6 années pour la galène d'Andrambo associée à la minéralisation aurifère. Il y a là une granitisation très postérieure au vieux cycle orogénique.

2. *Vohimena.* — Monazite extraite par préparation mécanique du granite très folié du mont Vohimena (3 km Est de Tranomaro, district de l'Androy, extrême Sud), interstratifié dans les leptynites et pyroxéno-wernéritites du groupe de Tranomaro (Système Androyen), en bordure ouest des chaînes anosyennes granito-charnockitiques. La monazite du col du Manangotry, pegmatoïde dans les granites anosyens de la même région, a donné un âge de $1150.10^6 \pm 350$ années dont la large limite d'erreur englobe les 900.10^6 du Vohimena. Il est à remarquer que le mont Vohimena est au cœur de la zone à thorianite dont l'âge est fixé par d'excellentes mesures à 485.10^6 années. Sur le flanc est des chaînes anosyennes, dans le même système Androyen, la monazite d'Ambohangitelo (n° 5) donne 550.10^6 années.

3. *Inoa.* — Monazite alluviale issue d'une zone radioactive localisée par prospection aérienne à une quarantaine de kilomètres au Sud-Ouest de Betroka (Sud de l'île). Nous sommes là dans les schistes cristallins du groupe d'Ampandrandava (Système Androyen) renfermant de nombreuses veinules pegmatitiques à monazite. Il y a, au voisinage, des pyroxénites à thorianite de 485.10^6 années.

4. *Kalambatitra.* — Monazite alluviale dérivée du gros massif des granites kalambatréens au Sud-Est de Betroka. Ces granites, non charnockitiques, se rattachent à la grande série des granites stratoïdes pour lesquels nous avons de nombreux âges apparents de zircons (Pb/α) de 550.10^6 années.

5. *Ambohangitelo.* — Monazite extraite par préparation mécanique d'un type particulier de filon pegmatitique renfermant des lentilles uniquement constituées de monazite et d'apatite grenues. Ces filons recoupent les leptynites du groupe de Fort-Dauphin (Système Androyen) à 65 km au Nord de cette localité, en bordure orientale des chaînes anosyennes granito-charnockitiques.

6. *Mananjeba.* — Monazite dérivée du granite du massif de la Mananjeba (district d'Ambilobe, Nord de l'île) qui, d'après J. de Saint-Ours, est intrusif dans le Système du Graphite.

Les âges obtenus se groupent autour de deux valeurs : 875.10^6 et 550.10^6 années. Les différents rapports isotopiques ne sont pas concordants. Les divergences résultent surtout de la petite taille des cristaux qui, alluviaux ou en place, ont été soumis à des altérations superficielles qui s'exagèrent en milieu latéritique.

Il a déjà été reconnu à Madagascar un cycle pegmatitique bien daté de 485.10^6 années par d'excellentes mesures ([1]), ([2]). Le physicien insiste sur le fait que l'approximation des quatre dernières déterminations donnant le nombre moyen de 550.10^6 est insuffisante pour séparer cet âge de celui de 485.10^6 et que leur âge réel pourrait être compris entre 485 et 600.10^6 années.

Les recherches récentes ont mis en évidence une granitisation stratoïde très généralisée (à laquelle appartient le Kalambatitra n° 4) dont les zircons ont fourni en plusieurs points, répartis dans toute l'île, des âges apparents (Pb/α) s'échelonnant entre 480 et 600.10^6 années ([3]), ([4]). On retrouve ici, malgré les défauts de la méthode ([5]), une imprécision du même ordre. Une marge d'erreur semblable est d'ailleurs donnée par la méthode du strontium pour les lépidolites de la Sahatany avec 550 et 650.10^6 années.

L'observation géologique montrant que les minéraux de 485.10^6 années (uraninite et thorianites) n'ont pas de liaisons avec cette granitisation stratoïde, il est probable que cette dernière peut se rapporter à un cycle plus ancien qui correspondrait à la dernière orogénèse majeure.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la géochronologie isotopique de Madagascar s'établit ainsi qu'il suit, en millions d'années :

485 : Cycle pegmatoïde à béryl et columbite, minéralisation en thorianite ([4]).

550 ? : Cycle possible pour une granitisation stratoïde généralisée, souvent à orthite, et qui correspondrait à une orogénèse majeure. Des recherches sont nécessaires pour séparer indubitablement ce cycle de celui de 485.

875 : Granitisation et charnockitisation : chaînes anosyennes, côte Sud-Est.

1125 : Age conventionnel (6). Minéralisation cupro-plombifère du complexe granitique d'Ambatofinandrahana intrusif dans la série des cipolins. Le granite des Vavavato (Antsirabé) et les granites filoniens dits « Ambatomiranty » ont donné des âges apparents sur zircon de 1050 (7).

1890 : Age conventionnel de la minéralisation plombifère du district de Tsaratanana (centre Nord), intrusive dans le Système du Vohibory.

2140 : Age conventionnel de la minéralisation aurifère du Système du Vohibory sur la côte Sud-Est à Andrambo (district de Mananjary).

2420 : Monazite d'Antsirabé associée à la minéralisation aurifère du Système du Graphite. Orogénèse majeure des vieux systèmes.

Les réserves d'usage doivent être faites en ce qui concerne les âges conventionnels, en particulier pour les plombs de constitution isotopique anormale du district de Tsaratanana. Les deux derniers nombres, 2140 et 2420, se rapportent à des minéralisations aurifères présentant bien des similitudes et se poursuivant en continuité du Système du Vohibory dans le Système du Graphite (groupes d'Andriba et de Maevatanana); on peut donc rattacher à 2420 l'âge conventionnel de 2140.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) A. Holmes et H. Besairie, *Mém. Inst. Scient. Madag.*, D, 4, 1954, p. 191.

(2) A. Holmes et J. Cahen, *Acad. Roy. Sc. Col.*, nouv. série, 5, n° 1, Bruxelles, 1957.

(3) M. Roques, *Comm. Congrès Géol. Int.*, Mexico, 1956.

(4) H. Besairie, *Rap. Ann. Serv. Géol. Madag.*, 1958, p. 19.

(5) M. Roubault et R. Coppens, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 137.

(6) H. Besairie, P. Eberhardt, F. Houtermans et P. Signer, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 317; 243, 1957, p. 544.

(7) L. Delbos, *Thèse*, Clermont, 1957.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur l'interpolation par polynomes à plusieurs variables.* Note (*) de M. **Mirko Stojaković**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note récente (1) nous avons donné la formule d'inversion explicite

$$V_n^{-1} = S_n V_n^T L_n, \tag{1}$$

de la matrice vandermondienne V_n où V_n^T est la transposée de V_n, S_n la matrice triangulaire et L_n la matrice diagonale définies dans ladite Note.

Si

$$\left\{\begin{aligned} a &= [a_0, a_1, \ldots, a_n]^T,\\ X &= [1, x, \ldots, x^n]^T,\\ X_0 &= [y_0, y_1, \ldots, y_n]^T, \end{aligned}\right. \tag{2}$$

sont les vecteurs colonnes, alors d'après notre Note antérieure, si

$$y = f(x) = X^T a \tag{3}$$

est le polynome d'interpolation qui pour $x = x_\nu$ a la valeur $y = y_\nu$, $\nu = 0, 1, \ldots, n$, on aura

$$a = V_n^{-1} X_0. \tag{4}$$

et

$$y = f(x) = X^T V_n^{-1} X_0 = X^T S_n V_n^T L_n X_0, \tag{5}$$

ce qui est la nouvelle formule d'interpolation proposée dans notre Note.

Nous donnons ici les formules semblables d'inversion des matrices qui correspondent au problème le plus général d'interpolation par polynomes à plusieurs variables.

Voici d'abord quelques notions préliminaires indispensables dans ce qui suit.

Définition 1. — Soit A_n la matrice d'ordre $n \times n$ définie sur le corps K de scalaires α, β, ... Alors

$$\mathcal{Q}_m A_n \overset{\text{def}}{=} [\alpha_{ij}]$$

ou

$$\alpha_{ij} = \left\{\begin{array}{ll} \text{la matrice zéro d'ordre } n \times n & \text{si } i \neq j;\\ A_n & \text{si } i = j.\\ (i, j = 1, 2, \ldots, m). & \end{array}\right.$$

D'après cette définition l'anneau de toutes les matrices carrées A_n est isomorphe (pour un nombre déterminé m) au sous-anneau $\{\mathfrak{D}_m A_n\}$ de l'anneau de toutes les matrices d'ordre $mn \times mn$.

En appliquant l'opérateur $\mathfrak{D}_m$ au scalaire α du corps K, on voit que $\mathfrak{D}_m \alpha$ est la matrice diagonale d'ordre $m \times m$ avec l'élément α dans la diagonale principale. On appelle souvent cette matrice « la matrice scalaire ». On sait d'ailleurs que $\{\mathfrak{D}_m \alpha\}$ (pour m déterminé) est le corps isomorphe au corps K.

Définition 2. — Soit $A_n = [\alpha_{ij}]$ la matrice d'ordre $n \times n$ définie sur K, alors

$$\mathfrak{M}_m A_n \overset{\text{déf}}{=} [\mathfrak{D}_m \alpha_{ij}] \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n).$$

On voit que d'après cette définition on peut traiter $\mathfrak{M}_m A_n$ comme une matrice définie sur le corps des matrices scalaires $\mathfrak{D}_m \alpha$. Remarquons encore que le sous-anneau $\{\mathfrak{M}_m A_n\}$ de l'anneau de matrices d'ordre $mn \times mn$ est lui aussi isomorphe à l'anneau de toutes les matrices A_n (et donc isomorphe au $\{\mathfrak{D}_m A_n\}$).

Théorème 1 :

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_m(A + B) &= \mathfrak{M}_m A + \mathfrak{M}_m B, \\ \mathfrak{M}_m(AB) &= \mathfrak{M}_m A \mathfrak{M}_m B, \\ (\mathfrak{M}_m A)^{-1} &= \mathfrak{M}_m A^{-1}, \\ \mathfrak{M}_m(\mathfrak{M}_n A) &= \mathfrak{M}_{mn} A, \end{aligned}$$

le même étant valable aussi pour l'opérateur $\mathfrak{D}_n$ resp. $\mathfrak{D}_m$.

Donnons maintenant les formules d'interpolation par polynomes à trois variables, les formules pour le cas général se déduisant alors de ces formules par une analogie naturelle.

Soit

$$(6) \qquad u = \varphi(x, y, z) = \sum_{\nu=0}^{p-1} \sum_{\mu=0}^{q-1} \sum_{\theta=0}^{r-1} b_{\nu\mu\theta} x^\nu y^\mu z^\theta,$$

le polynome à trois variables x, y, z qui pour $x = x_i$, $y = y_j$, $z = z_k$ a la valeur $u = u_{ijk}$; $i = 0, 1, \ldots, p-1$; $j = 0, 1, \ldots, q-1$; $k = 0, 1, \ldots, r-1$.

Définition 2. — Désignons par b (resp. par U, resp. par U_0) le vecteur colonne dont les éléments $b_{\nu\mu\theta}$ (resp. $x^\nu y^\mu z^\theta$; resp. $u_{\nu\mu\theta}$) sont ordonnés par l'ordre lexicographique des couples d'indices ν, μ, θ.

D'après cette définition

$$(7) \qquad u = \varphi(x, y, z) = U^T b.$$

Théorème 2. — *La matrice V_{pqr} des coefficients du système des équations algébriques linéaires*

$$(8) \qquad u_{ijk} = \varphi(x_i, y_j, z_k),$$

ou dans la forme matricielle

$$(9) \qquad U_0 = V_{pqr} b,$$

aux inconnues b_{ijk} satisfait à la relation

(10) $$V_{pqr} = (\mathfrak{Q}_{pq} C_r)(\mathfrak{Q}_p \mathfrak{M}_r B_q)(\mathfrak{M}_{qr} A_p),$$

A_p, B_q, C_r *étant respectivement les matrices vandermondiennes des quantités* x_i, y_j, z_k.

THÉORÈME 3. — *On a toujours*

(11) $$u = \varphi(x, y, z) = U^T(\mathfrak{M}_{qr} A_p^{-1})(\mathfrak{Q}_p \mathfrak{M}_r B_q^{-1})(\mathfrak{Q}_{pq} C_r^{-1}) U_0,$$

ce qui est la formule mentionnée d'interpolation par polynomes à trois variables dans laquelle on n'a qu'à invertir séparément chacune des matrices A_p, B_q C_r. L'inversion de telles matrices se fait par la méthode décrite dans notre Note antérieure.

Si l'on pose $r = 1$ dans la formule (11), u ne dépend que de x, y et l'on a

(12) $$u = U^T(\mathfrak{M}_q A_p^{-1})(\mathfrak{Q}_p B_q^{-1}) U_0,$$

$\mathfrak{M}_r$ étant l'opérateur identique et $C_r \equiv [1]$, $Q_{pq} C_r^{-1} = Q_{pq} 1$, ce qui donne la formule d'interpolation pour le cas de deux variables indépendantes.

Si l'on pose encore $q = 1$ dans la formule (12), u ne dépend que d'une variable x et l'on a

(13) $$u = U^T A_p^{-1} U_0,$$

$\mathfrak{M}_q$ étant l'opérateur identique et $B_q = [1]$, $\mathfrak{Q}_p B_q^{-1} = \mathfrak{Q}_p 1$, ce qui donne la formule d'interpolation pour le cas d'une variable, ce qui était déjà cité ici dans (5).

On peut maintenant construire tout à fait aisément et d'une façon naturelle les formules d'interpolation plus générales sur quoi nous n'insisterons pas ici. Ajoutons seulement que d'après notre article ([2]), on peut supprimer l'opérateur $\mathfrak{Q}$ dans les formules précédentes sans crainte d'y introduire quelque ambiguïté après quoi la structure logique des formules (11), (12) se révèle aisément.

(*) Séance du 20 mai 1959.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1133.

([2]) *Publ. math. Inst. math.*, Belgrade, 11, 1957.

TOPOLOGIE. — *Sur les modules localement polaires.*
Note de M. **Isidore Fleischer**, présentée par M. Paul Montel.

Les traits caractéristiques de la théorie des espaces vectoriels topologiques localement convexes sont formulés pour des modules topologiques. Le théorème de Mackey est démontré et les conditions pour la validité de l'analogue du théorème d'Hahn-Banach sont étudiées. Applications aux espaces vectoriels sur un corps topologique, en particulier, sur un corps valué. L'exposition s'appuie sur Bourbaki (1).

1. Dire qu'une famille $\mathcal{U}$ engendre la topologie du module M sur l'anneau A impliquera que le filtre des voisinages de zéro dans M qui définit une topologie séparée de groupe abélien est engendré par $\mathcal{U}$ et les ensembles $\{x : \alpha x \in U\}$ où α parcourt A et U parcourt $\mathcal{U}$. Soit M^0 un module fixé une fois pour toutes dont la topologie est engendrée par un seul voisinage U^0, supposé fermé dans la suite. Étant donné un A-module M dont la famille M^* des A-homomorphismes dans M^0 est séparante, on définit au moyen de la dualité entre M et M^* une polarité par rapport à U^0. Un module topologique sur A est *localement polaire* si les voisinages polaires engendrent sa topologie.

Théorème de Mackey. — M *est localement polaire si et seulement si sa topologie est celle de la convergence uniforme dans une famille d'ensembles de* M^*.

Supposons maintenant A muni d'une topologie d'anneau. Si l'application $(\alpha, x) \rightarrow \alpha x$ de $A \times M^0$ dans M^0 est continue à (o, o), il en sera de même de l'application analogue pour chaque M localement polaire. Pour que cette application soit continue en α pour chaque $x \in M$, il faut et il suffit que les polaires U' des voisinages de zéro (dont la réunion est le module dual des homomorphismes continus) jouissent de la propriété suivante : le polaire (pour la dualité entre A et M^0) de l'ensemble de valeurs qu'un U' prend sur un élément de M est un voisinage de zéro dans A. Nous appellerons *bornés* de tels sous-ensembles de M^*.

La topologie la moins fine rendant continue une famille séparante de A-homomorphismes d'un module dans des modules localement polaires est localement polaire. Donc un produit de modules localement polaires, la borne supérieure de topologies localement polaires, et un sous-module d'un module localement polaire, sont tous localement polaires.

2. Soit S un sous-module du module localement polaire M et soit $\pi : M^* \rightarrow S^*$ l'application qui fait correspondre à chaque homomorphisme sur M sa restriction à S. Si $\pi(B)'' \cap \pi(M^*) = \pi(B)$ pour chaque ensemble polaire borné B dans M^*, on dira que la *propriété de Hahn-Banach est valable.* Pour qu'il en soit toujours ainsi, il faut que chaque filtre engendré par des translatés d'ensembles polaires bornés dans un M^* ait une intersection non vide. En effet, si $\{f_\iota + B_\iota : \iota \in I\}$ sont de tels générateurs du filtre dans M^*, alors, dans le produit M^*I considéré en

dualité avec la somme directe des copies de M, l'ensemble B produit des $\{B_\iota\}$ est polaire et borné. Soit π l'application dont le noyau est la diagonale du produit. Puisque $\pi\{-f_\iota\}\in\pi(B)''$, il existe $g_\iota\in B_\iota$ et $f\in M^*$ tel que $f_\iota+g_\iota=f$. Remarquons que la condition implique aussi des filtres ayant pour générateurs des translatés d'ensembles polaires dont un seul, soit $f+B$, est borné, auront une intersection non vide : car si C est polaire,

$$(f+B)\cap(g+C)=(f+B)\cap\{g+[(f+B)\cap(g+C)-g]''\}.$$

La condition sera suffisante si l'image par π d'un ensemble polaire borné B est dense dans $\pi(B)''\cap(M^*)$ pour la topologie faible induite sur S^* par S. Donc, elle assure la polarité de la somme de deux ensembles polaires bornés de M^*, si cette dernière est faiblement dense dans son bipolaire, car la restriction d'une paire dans $M^*\oplus M^*$ à la diagonale de $M\oplus M$ donne la somme. Or, la polarité de ces sommes assure l'existence, sur un module localement polaire donné, d'une topologie plus fine ayant le même module dual, à savoir, celle de la convergence uniforme dans tous les ensembles polaires bornés consistant en homomorphismes continus. (Une topologie moins fine est toujours fournie par la topologie faible induite sur M par son module dual.)

Appelons U^0-*convexe* chaque ensemble C dans M^* tel que la relation $\alpha_1(U^0)+\ldots+\alpha_n(U^0)\subset U^0$, pour des endomorphismes α_ι de M^0, implique $\alpha_1C+\ldots+\alpha_nC\subset C$. Chaque ensemble polaire est U^0-convexe et faiblement fermé dans M^*. Si la réciproque est vraie pour les ensembles bornés — et il suffit déjà de le vérifier pour chaque M à un nombre fini de générateurs — alors, d'une part, la restriction d'un ensemble polaire borné à un sous-module et la somme de deux ensembles polaires bornés seront faiblement denses dans leurs bipolaires; d'autre part, la condition relative aux filtres sera satisfaite dans M^* dès qu'elle sera satisfaite dans M^0, supposé localement convexe ([2]). La convexité peut être définie aussi dans M par rapport à A. Comme dans le cas classique, si les ensembles convexes fermés dans les adhérences des sous-modules cycliques sont polaires, et si la propriété de Hahn-Banach est valable, alors chaque ensemble convexe fermé est polaire, donc les topologies localement convexes sont localement polaires et le quotient d'un module localement polaire est localement polaire.

3. Les cas $U^0=\{0\}$ et celui de groupes topologiques sont laissés de côté; ici sera traité seulement le cas des espaces vectoriels topologiques.

Soit K un corps muni d'une topologie compatible avec sa structure d'anneau et posons $A=M^0=K$. Dans K doit donc exister un voisinage de zéro U^0 tel que $\{\alpha^{-1}U^0:\alpha\in K\}$ engendre le filtre des voisinages de zéro. (Autrement dit, K est localement borné à gauche.) Puisqu'un espace de dimension finie a un seul dual séparant, la topologie produit est sa seule topologie localement polaire respectant la topologie des scalaires. De

plus, chaque sous-espace de M^* de dimension finie est égal à son bipolaire, donc chaque sous-espace séparant est l'espace dual pour la topologie faible qu'il induit sur M.

Soit désormais K commutatif. Le théorème de Vilenkin ([3]) se déduit immédiatement du théorème de Mackey. En effet, la topologie localement polaire la plus fine sur M est celle de la convergence uniforme dans tous les ensembles bornés de M^*. Soit $\{x_\iota : \iota \in I\}$ une base de M; M^* se manifeste alors comme K^I; le polaire $U^{0\prime}$ de U^0 étant en même temps que U^0 un voisinage borné de zéro, les polaires des ensembles $X_\iota \mu_\iota U^{0\prime}$ constituent une base pour cette topologie. C'est la base décrite par Vilenkin.

Un espace quotient d'un espace localement polaire n'est pas en général localement polaire. En effet, d'après ([4]) K contient un ensemble U^0-convexe V^0 engendrant une topologie de valuation. Dans l'espace M ayant une base $\{x_\iota\}$ en correspondance avec V^0, soit C l'ensemble convexe engendré par cette base. Cet ensemble étant le polaire d'un ensemble borné de M^* (à savoir, de $X_\iota U^0 f_\iota$, $\{f_\iota\}$ étant la base duale à $\{x_\iota\}$) ainsi que tous ses homothétiques, il définit sur M une topologie localement polaire dont l'espace quotient par l'application qui envoie chaque x_ι sur sa correspondante dans V^0 n'est autre que K dans la topologie de valuation.

Si K est le corps des nombres réels ou complexes, on pose $U^0 = \{x : |x| \leq 1\}$, alors les ensembles U^0-convexes sont les ensembles convexes symétriques respectivement convexes cerclés. On sait qu'un sous-ensemble U^0-convexe fermé dans K ainsi que chaque ensemble U^0-convexe fermé borné dans un espace de dimension finie est polaire; de la compacité locale de K on tire que chaque filtre aux générateurs bornés dans K a un point adhérent. Les conséquences développées dans le paragraphe 2 se trouvent alors toutes vérifiées. Par contre, si K est topologisé par une valuation non archimédienne, il convient de poser $U^0 = \{x : |x| < 1\}$. Les ensembles U^0-convexes sont alors les modules sur l'anneau de valuation. Si K est presque maximal, il est connu ([5]) que chaque module borné dans un espace de dimension finie est somme directe d'idéaux, donc polaire. Mais pour que chaque filtre aux générateurs de translatés d'ensembles polaires bornés dans K ait une intersection non vide, il faut et il suffit que K soit maximal. Avec cette condition, les conditions du paragraphe 2 s'appliquent.

Il est à remarquer que ce dernier cas se déduit en grande partie du cas classique en remplaçant partout la compacité par la compacité linéaire.

([1]) Livre III : *Topologie générale*; Livre V : *Espaces vectoriels topologiques*.
([2]) Ici les modules doivent être unitaires sur un anneau avec unité.
([3]) N. YA VILENKIN, *Mat. Sbornik*, 74, 1953 (N. S. 32), p. 195-208.
([4]) H. J. KOWALSKY, *Math. Nach.*, 11, 1954, p. 171.
([5]) I. FLEISCHER, *Ann. Math.*, 65, 1957, p. 254.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions fuchsiennes de la deuxième famille.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les fonctions fuchsiennes de la deuxième famille sont les quotients de fonctions thêtafuchsiennes simples.

1. Une précédente Note [1] a montré que les fonctions fuchsiennes symétriques de la deuxième famille s'expriment à l'aide de fonctions thêtafuchsiennes simples. Ce résultat est généralisable à toutes les fonctions de la deuxième famille.

2. Il suffira de modifier les séries thêtafuchsiennes :

$$P_i = \sum [(a - cz_i)z + (b - dz_i)]^{-4}$$

qui cessent d'être convergentes lorsque z_i tend vers le cercle principal.

Si, en particulier, z_i tend vers le point fixe de la transformation parabolique en un sommet, toutes les transformations reliées par cette transformation parabolique sont représentées dans la série par des termes égaux.

3. L'observation précédente permet de rétablir la convergence des séries lorsque z_i vient en un sommet du polygone fondamental. Il suffit de n'étendre la somme qu'aux transformations $z' = \mathcal{C}(z)$ dont l'image est dans un domaine fondamental de la transformation parabolique de point fixe z_i. Alors, dans

$$[(a - cz_i)z + b - (dz_i)]^{-4} = [\mathcal{C}(z) - z_i]^{-4}[cz + d]^{-4}.$$

$\mathcal{C}(z) - z_i$ est borné inférieurement tandis que le module de $[cz + d]^{-4}$ est, conformément à la démonstration de Poincaré, de l'ordre d'une aire intérieure à un domaine fondamental du groupe.

4. Les séries précédentes restent thêtafuchsiennes.

$$P_i\left(\frac{\alpha z + \beta}{\gamma z + \delta}\right) = (\gamma z + \delta)^4 \sum [(a' - c'z_i)z + b' - d'z_i]^{-4},$$

où a', b', c', d' correspondent à une transformation du groupe. Il existe, dans le domaine fondamental de la transformation parabolique, une image d'une transformation correspondant aux mêmes valeurs de $a' - c'z_i$ et $b' - d'z_i$ et réciproquement. Par conséquent

$$P_i\left(\frac{\alpha z + \beta}{\gamma z + \delta}\right) = (\gamma z + \delta)^4 P_i(z).$$

5. Le quotient P_i/P_j de deux séries est une fonction fuchsienne. Deux quotients de ce type sont des fonctions fuchsiennes reliées rationnellement. Un troisième quotient est fonction rationnelle des deux premiers comme toutes les fonctions fuchsiennes du groupe.

6. Une série P_i peut être écrite

$$P_i(z) = P_i(z, z_1, z_2, \ldots, z_j, \ldots, z_{2n-1}),$$

où z_j est le sommet d'ordre j. Les paramètres z_j ne sont pas indépendants. Si, en particulier, le polygone fondamental est limité par les pseudo-médiatrices des pseudo-segments joignant le centre du cercle fondamental à ses homologues voisins $(z_{k+1})/z_k = (z_{j+1})/z_j$ lorsque le côté k, $k+1$ correspond au côté j, $j+1$.

7. $(z - z_i)^4\, P_i(z)$ tend vers 1 lorsque z tend vers z_i et vers une valeur finie lorsque z tend vers un sommet du même cycle que z_i. Aucune des séries n'est identiquement nulle ni constante. D'ailleurs, si z vient en un sommet du cycle z_i, les divers sommets du cycle z_i ne comptent pas pour des pôles. Chaque série admet donc $n + 2(P - 1)$ zéros dans un domaine fondamental, où P est le genre.

8. Une transformation linéaire $t(z)$ conservant le cercle principal permet d'échanger les sommets et d'écrire

$$(t - t_i)^4 P_i(t, t_1, \ldots) = (z - z_i)^4 P_i(z, z_1, \ldots).$$

9. Pour une transformation linéaire $t(z)$ rejetant le sommet z_i à l'infini, $P_i(t, t_1, \ldots)$ est une fonction périodique de t qui peut être développée en série de Fourier. La comparaison des comportements à l'infini de plusieurs séries précise les relations entre les fonctions fuchsiennes formées par leurs rapports.

(*) Séance du 20 mai 1959.
(1) *Comptes rendus*, 247 1958, p. 770.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la nommabilité d'ensembles de type supérieur.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

La notion de nommabilité d'ensembles de type supérieur est précisée mathématiquement en généralisant l'idée de l'auteur sur les ensembles nommables. De plus, les hiérarchies hyperprojectives d'ensembles sont déterminées pour connaître la structure des ensembles nommables et de type supérieur.

1. Dans mes Notes précédentes (1) j'ai discuté la nommabilité d'ensembles de nombres réels ou bien de points, c'est-à-dire ceux de type 1. Maintenant, je considérerai la nommabilité d'ensembles de type supérieur. On connaît divers ensembles de type supérieur. Par exemple, d'après la définition de J. von Neumann, un nombre ordinal α nommable est un ensemble de type α qui soit constructif au sens de MM. A. Church et S. C. Kleene (2). De plus, le domaine des sous-ensembles du domaine $\mathfrak{E}$ des nombres réels n'est pas nommable au sens propre mais il est aussi nommable au sens faible, si l'on précise la notion de tel domaine suivant l'idée de M. K. Gödel (3).

Pour discuter la nommabilité des ensembles de type supérieur, il faut préciser mathématiquement cette notion. Suivant l'idée de H. Lebesgue, nous pouvons discuter la nommabilité des ensembles de type 1, mais elle n'est pas encore claire pour ceux de type supérieur. L'idée de M. K. Gödel sur le constructivisme diffère catégoriquement de celle de H. Lebesgue sur le nominalisme, mais quand on analyse comparativement ces deux idées, on peut trouver le terrain commun sur laquelle elles s'appuient. Il concerne profondément la réalité des êtres mathématiques et pour développer constructivement les mathématiques contemporaines, il faut les discuter sur un tel terrain. Dès lors, je considérerai la nommabilité des ensembles de type supérieur sur ce terrain.

2. Pour simplifier toute discussion de la nommabilité des ensembles de type supérieur à notre point de vue, nous considérerons dans la suite les ensembles contenus dans des hyper-domaines (4).

Étant donnés un système fondamental $\mathfrak{S}$ de type η et son sous-système $\mathfrak{S}_0$, prenons une théorie relative $\mathfrak{T}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ des ensembles. Soient $\mathfrak{R}^{(\alpha)}(\alpha < \eta)$ les composants du système $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{R}_0^{(\alpha)} = \mathfrak{R}^{(\alpha)} \cap \mathfrak{S}_0 (\alpha < \eta_0)$, où η_0 est le borne supérieur des α tels que $\mathfrak{R}^{(\alpha)} \cap \mathfrak{S}_0 \neq 0$, les composants du sous-système $\mathfrak{S}_0$. Alors, pour les composants $\mathfrak{R}^{(\alpha_k)} (k = 1, 2, \ldots, n)$ de $\mathfrak{S}$, on peut définir la somme directe $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}^{(\alpha_1)} \oplus \mathfrak{R}^{(\alpha_2)} \oplus \ldots \oplus \mathfrak{R}^{(\alpha_n)}$. Puis, étant données les variables $x^{(\alpha_k)} (k = 1, 2, \ldots, n)$ sur $\mathfrak{R}^{(\alpha_k)}$, nous définissons inductivement les hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ comme suit :

1° chaque nombre entier est un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$;

2° si l'on a $\alpha_j \neq 0$, $x^{(\alpha_j)}$ est un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$;

3° si l'on a $\alpha_i < \alpha_j$, le produit intérieur $(x^{(\alpha_i)}, x^{(\alpha_j)})$ est un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$;

4° pour un élément $a^{(\alpha_i)}$ de $\mathfrak{R}_0^{(\alpha_i)}$, le produit intérieur $(a^{(\alpha_i)}, x^{(\alpha_j)})$ ou bien $(x^{(\alpha_j)}, a^{(\alpha_i)})$, suivant que $\alpha_i < \alpha_j$ ou bien $\alpha_j < \alpha_i$ est un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$;

5° si F et G sont les hyper-polynomes $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, la somme $F + G$ et le produit FG sont aussi les hyper-polynomes $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

Soit $F(x^{(\alpha_1)}, x^{(\alpha_2)}, \ldots, x^{(\alpha_n)})$ un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ de $x^{(\alpha_k)}$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$. Alors, l'ensemble de toutes les suites $\langle a_1, a_2, \ldots, a_n \rangle$ d'éléments, telles qu'on ait $F(a_1, a_2, \ldots, a_n) = 0$ et $a_k \in \mathfrak{R}^{(\alpha_k)}$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ est désigné par $\mathcal{M}F$. D'après la définition, il est un sous-ensemble de la somme directe R, et fondamental dans la théorie relative $\mathcal{S}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$. En effet, les *ensembles hyper-élémentaires* $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ sont définis inductivement comme suit :

1° pour un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ F, $\mathcal{M}F$ est hyper-élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$,

2° si E_k $(k = 1, 2)$ sont les ensembles hyper-élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et contenus dans une somme directe R, la somme $E_1 \cup E_2$, le produit $E_1 \cap E_2$ et le complémentaire CE sont aussi hyper-élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

La notion d'ensembles hyper-élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ dans une théorie relative $\mathcal{S}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ est une généralisation de celle d'ensembles élémentaires $(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ dans une analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

3. Dès lors, étant donné un ensemble E hyper-élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, on peut définir les ensembles

$$P^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C \ldots CP^{(\alpha_n)}E, \tag{1}$$

$$CP^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C \ldots CP^{(\alpha_n)}E, \tag{2}$$

en effectuant les projections $P^{(\alpha_k)}$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ et la complémentation C sur E. Les ensembles ainsi définis sont ceux *nommables* $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et $\max(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ est leur *type*. Ils sont appelées respectivement *ensembles* $(P^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C \ldots CP^{(\alpha_n)})$, $(CP^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C \ldots CP^{(\alpha_n)})$.

On peut définir les *hiérarchies hyper-projectives* des ensembles ainsi définis. Soit M un ensemble nommable $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ défini par (1) [ou bien (2)] et de type α. Lorsque le nombre des k tels que $\alpha_k = \alpha$ est m et que le plus petit nombre k tel que $\alpha_k = \alpha$ est n, si n est impair (ou bien pair), on dit que M est *nommable* $(P^{(\alpha)m}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et si n est pair (ou bien impair), on dit que M est *nommable* $(P_m^{(\alpha)}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$. En outre, quand il est nommable $(P^{(\alpha)m}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et $(P_m^{(\alpha)}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ en même temps, on dit qu'il est *nommable* $(P_m^{(\alpha)m}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

4. En correspondance avec les hiérarchies hyper-projectives des ensembles, on peut définir les hiérarchies hyper-projectives des formules. Pour cela, prenons les symboles logistiques : $\cup$ (disjonction), $\cap$ (conjonction), $\rightarrow$ (implication), $\neg$ (négation), $\exists$ (existence) et $\forall$ (généralité). En outre, la relation fondamentale est $=$ (égalité) et les opérations fondamentales sont $+$ (addition), $-$ (soustraction) et $\times$ ou bien . (multipli-

cation). Alors, pour les variables $x^{(\alpha)}$ sur le composant $R^{(\alpha)}$ ($\alpha < \eta$) et les symboles particuliers qui désignent les éléments de S_0, les hyper-polynomes ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) sont appelés les *termes* ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$).

Puis, les formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) sont définies inductivement comme suit :

1° pour un terme ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) F, l'expression $F = 0$ est une formule ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$);

2° pour deux formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) A et B, les expressions $A \cup B$, $A \cap B$ $A \to B$, $\rightharpoondown A$ sont les formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$);

3° pour une formule ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) A et une variable $x^{(\alpha)}$ sur un composant $R^{(\alpha)}$, $(\exists x^{(\alpha)})$ A et $(\forall x^{(\alpha)})$ A sont les formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$).

Or, les formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) définies en se servant seulement des conditions 1° et 2° sont appelées *hyper-élémentaires* ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$). En outre, toutes les formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) peuvent être écrites sous la forme

$$\forall^{(\alpha_1)} \exists^{(\alpha_2)} \forall^{(\alpha_3)} \ldots \exists^{(\alpha_n)} F,$$

ou bien

$$\exists^{(\alpha_1)} \forall^{(\alpha_2)} \exists^{(\alpha_3)} \ldots \exists^{(\alpha_n)} F,$$

où F est une formule hyper-élémentaire ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) et où $\exists^{(\alpha)}$ et $\forall^{(\alpha)}$ sont les quantifications telles que $\exists^{(\alpha)} = (\exists x^{(\beta_1)}, x^{(\beta_2)}, \ldots, x^{(\beta_n)})$, $\forall^{(\alpha)} = (\forall x^{(\beta_1)}, x^{(\beta_2)}, \ldots, x^{(\beta_n)})$ et $\alpha = \max(\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n)$; donc, on peut classifier les formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$) de même que les ensembles nommables ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$). Ce sont les *hiérarchies hyper-projectives* des formules ($\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$).

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *Comptes rendus.*, 242, 1956, p. 1841, 1945, 2084, 2209 et 246, 1958, p. 2712.

(2) *Fund. Math.*, 28, 1936.

(3) *The consistency of the continuum hypothesis*, Princeton, 1940.

(4) M. KONDÔ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2940.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les produits canoniques de type nul sur l'axe réel.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kahane** et **Lee Rubel**, présentée par M. Jean Leray.

Aux produits canoniques

$$(1)\qquad C(z)=\prod_{1}^{\infty}\left(1-\frac{z^2}{\lambda_n^2}\right)\qquad\left(0<\lambda_1<\lambda_2,\ \ldots,\ \frac{n}{\lambda_n}\text{ borné}\right),$$

on associe les fonctions

$$n(t)=\sum_{\lambda_n\leq t}1,\qquad D(t)=\frac{n(t)}{t},$$

$$h(\theta)=\overline{\lim_{r\to\infty}}\ldots\text{ resp. }\chi(\theta)=\underline{\lim}_{r\to\infty}(r^{-1}\log|C(re^{i\theta})|).$$

Nous nous intéressons aux produits (1) *tels que* $h(0)=0$. Nous noterons $h=h(\pi/2)$ [= type de $C(z)$], $D^{\cdot}=\overline{\lim_{t\to\infty}}D(t)$, $D_{\cdot}=\underline{\lim}_{t\to\infty}D(t)$.

Rappelons quelques propriétés connues :

1. *Si* $C(w)=C_1(w)\,C_2(w)$, *on a* $h\geq\max(h_1,\ h_2)$.

2. ([1]) *Si*

$$(2)\qquad \int^{\infty}\log^{+}|C(r)|\,r^{-2}\,dr<\infty,$$

on a $D_{\cdot}=D^{\cdot}=D$ *et* $h(\theta)=\chi(\theta)=\pi D|\sin\theta|$ *(pour* $\sin\theta\neq 0$).

3. Corollaire. — *Si* $C(w)=C_1(w)\,C_2(w)$, C_1 *et* C_2 *satisfaisant* (2), *on a* $h=h_1+h_2$.

Nous nous proposons de montrer que ces propositions sont essentiellement inaméliorables. En particulier, étant donné un mode de croissance sur l'axe réel n'imposant pas (2), il existe des produits $C_1(w)$ et $C_2(w)$ admettant ce mode de croissance, mais tels que $h<h_1+h_2$. Cela montre indépendamment des résultats de M. Roumieu ([2]), l'impossibilité d'étendre le « théorème des supports » à certaines classes de distributions généralisées.

Théorème. — *Soit* $T(r)$ *une fonction croissante, telle que*

$$(3)\qquad \int^{\infty}r^{-2}T(r)\,dr=\infty,\qquad \frac{T(r)}{r}\downarrow,\qquad \frac{T(r)}{\log r}\uparrow.$$

Il existe des produits canoniques (1) *satisfaisant*

$$(4)\qquad C(r)=O(e^{T(r)})\qquad (r\to\infty)$$

et tels que $h=\pi D^{\cdot}>0$, $D_{\cdot}=0$, $\chi(\theta)=0$ *pour* $\theta\neq 0$ (mod π). *Il existe des produits canoniques* $C_1(z)$ *et* $C_2(z)$ *satisfaisant* (4) *tels que, en posant* $C(z)=C_1(z)\,C_2(z)$, *on ait* $h=h_1=h_2$. *Plus précisément, on peut écrire*

$\sin \pi z/\pi z = \prod_1^\infty C_j(z)$, *chaque* $C_j(z)$ *et chaque produit* $C(z)$ *d'un nombre fini de* $C_j(z)$ *satisfaisant* (1) *et* (4), *de telle façon que* $h_1 = h_2 = \ldots = h = \pi$.

La démonstration repose sur les deux lemmes suivants, intéressants en eux-mêmes.

LEMME 1. — *Si* $\lim_{r\to\infty} (D(rt) - D(r)) = 0$ *uniformément par rapport à* t *sur tout segment dans* $]0, \infty[$, *on a, pour* $\theta \not\equiv 0$ (*mod* π),

$$\log |C(re^{i\theta})| = \pi r D(r) |\sin\theta| + o(r) \qquad (r \to \infty).$$

Ce lemme se démontre aisément en écrivant le premier membre sous la forme $r\int_0^\infty D(rt)\ K(t,\ \theta)\, dt$.

LEMME 2. — *Supposons que* $n(r) \leqq \nu(r) = n(r) + O(1)$, *que* $\nu(r)$ *soit continûment dérivable, et que* $0 \leqq \nu'(r) = O(1)$. *Alors*

$$\log |C(r)| < \int_0^\infty \log \left| 1 - \frac{r^2}{t^2} \right| \nu'(t)\, dt + O(\log r) \qquad (r \to \infty).$$

On obtient ce lemme en comparant $\int_0^\infty \log |1 - (r^2/t^2)|\, d\nu_i(t)$ pour $i = 1$ et 2, avec $\nu_1(t) = n(t) + \rho t$ et $\nu_2(t) = \nu(t) + \rho t$.

Étant donné une fonction périodique $a(t) \geqq 0$, continûment dérivable, nulle sur un segment mais $\not\equiv 0$, on définit la fonction $C(z)$ du théorème en prenant $\nu'(t) = a(l(t))$, $l(t)$ étant définie par $l'(T(u)/\log n) = k \log u/u$ pour $u > u_0$ (k et u_0 dépendant de $a(t)$]. On définit les fonctions $C_j(z)$ à l'aide de fonctions périodiques $a_j(t)$ telles que $\sum a_j(t) = 1$ et $\max_t |a_j(t)| = 1$ pour tout j.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) PALEY et WIENER, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 35, 1933, p. 769.

(2) C. ROUMIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 511.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Une propriété des développements en séries de polynomes hypergéométriques confluents.* Note (*) de M. **Robert Campbell**, présentée par M. Joseph Pérès.

On a précédemment mis en évidence [1] des développements en série de polynomes orthogonaux pour lesquels les moyennes de Césaro d'ordre entier se calculaient exactement grâce à l'itération d'un opérateur linéaire [2].

La présente étude a pour objet de préciser la nature des polynomes $P_n(x)$ auxquels la méthode s'applique. Considérant de nouveau la formule de Darboux-Christoffel qui fournit la somme partielle $S_n(x)$ du développement $\sum_0^\infty a_n P_n(x)$ de $f(x)$ dans l'espace des $P_n(x)$

$$(1) \qquad S_n(x) = \frac{1}{A_{n+1}} \int_a^b \frac{P_n(t) P_{n+1}(x) - P_n(x) P_{n+1}(t)}{x - t} f(t)\, d\psi(t),$$

nous supposons ici que les P_n envisagés sont tels qu'il existe une relation entre $P_{n+1}(x)$ et un nombre fini h des dérivées successives de $P_n(x)$, et qui soit de la forme

$$(2) \qquad \frac{P_{n+1}}{A_{n+1}} = (\lambda x + \nu_{n+1}) P_n + \sum_{i=1}^{i=h} g_{i+1}(x) \frac{d^i P_n(x)}{dx^i},$$

les $g_i(x)$ étant des polynomes de degré i à coefficients indépendants de n.

La moyenne (C, k) pour $\sum_0^n a_n P_n(x)$ s'écrivant

$$\sigma_n^k = \frac{1}{n} \int_a^b \frac{\Sigma_n^k(x, t)}{x - t} f(t)\, d\psi(t),$$

on a tout de suite $\Sigma_n^1(x, t) = \mathfrak{G}(\Sigma_n^0)$, $\mathfrak{G}$ désignant l'opérateur linéaire

$$1 + \sum_{i=1}^{h} \left(g_{i+1}(x) \frac{\partial^i}{\partial x^i} - g_{i+1}(t) \frac{\partial^i}{\partial t^i} \right).$$

Plus généralement, on montre que la moyenne (C, k) s'obtient en itérant k fois $\mathfrak{G}$, car $\Sigma_n^k = \mathfrak{G}^k(\Sigma_n^0)$.

Reste à préciser quels sont les P_n qui se prêtent à cette méthode de calcul, c'est-à-dire ceux qui satisfont à (2). Dans ce travail, nous ne déterminons ces P_n que dans le cas où $h = 1$, c'est-à-dire ceux pour lesquels

$$(3) \qquad \frac{P_{n+1}}{A_{n+1}} = (x + u_{n+1}) P_n - \frac{P_{n-1}}{A_n},$$

(relation de récurrence valable pour tout P_n) et

$$(4) \qquad \frac{P_{n+1}}{A_{n+1}} = (\lambda x + \nu_{n+1}) P_n - (\alpha x^2 + \beta x + \gamma) P'_n.$$

L'identité des valeurs de P_{n+1}/A_{n+1} trouvée par (3) et par (4) montre

que nécessairement $\lambda = 1$, $\alpha = 0$ (terme en x^{n-1}) et que $v_{n+1} - u_{n+1} = \beta n$ (terme en x^n); (4) s'écrit alors

$$(4') \qquad (\beta x + \gamma) P'_n = \beta n P_n + \frac{P_{n-1}}{A_n}.$$

Pour achever l'identification, il est préférable de dériver (3), puis d'éliminer, grâce à (4'), les dérivées de l'équation ainsi obtenue. Obtenant ainsi une relation entre P_{n+1}, P_n, P_{n-1} et P_{n-2}, on élimine P_{n-2} grâce à (3). L'équation ainsi formée

$$(5) \qquad \beta(n+1)\frac{P_{n-1}}{A_{n+1}} = [\beta n(x + u_{n-1}) + \beta x + \gamma + A_n^{-2} - A_{n+1}^{-2}] P_n - [(u_{n+1} - u_n) - (n-1)\beta] \frac{P_{n-1}}{A_n}$$

ne doit pas être distincte de (3) sans quoi la suite des P_n satisferait à deux relations, ce qui serait contradictoire avec l'orthogonalité des P_n. L'identification de (3) et de (5) fournit

$$u_n = -2\beta n + u_0,$$
$$A_n^{-2} = \beta^2 n^2 + \mu n + A_0^{-2}.$$

[Le signe + devant β^2 provient de la condition de Favard (3)]. Il reste toutefois à choisir P_0 et P_1 (dont les coefficients sont arbitraires) pour qu'ils satisfassent eux-mêmes à (4).

Si l'on pose alors $P_n = A_1 A_2 \ldots A_n Q_n$, (3) s'écrit (à une translation finie près sur x et sur n)

$$Q_{n+1} = (x - 2\beta n) Q_n - (\beta^2 n^2 + \mu n) Q_{n-1} = 0 \qquad (\mu > 0)$$

et montre que les Q_n ainsi obtenus forment une sous-classe ($\mathcal{C}$) de celle rencontrée par M. Meixner dans ses recherches sur les fonctions génératrices (4); ($\mathcal{C}$) est caractérisée par l'égalité des racines du polynome (5,5) de M. Meixner, qui est ici $1 - 2\beta t + \beta^2 t^2$, les P_n sont alors les polynomes hypergéométriques confluents. La quantité $d\psi(x)$ pour ces P_n vaut $\psi'(x)\,dx$; $\psi(x)$ est définie ainsi

$$\text{si } \beta > 0 : \quad \psi'(x) = \begin{cases} \left(-x + \beta + \frac{\mu}{\beta}\right)^{\frac{\mu}{\beta^2}} e^{\frac{x}{\beta}} & \left(x < \beta + \frac{\mu}{\beta}\right), \\ 0 & \left(x > \beta + \frac{\mu}{\beta}\right); \end{cases}$$

$$\text{si } \beta < 0 : \quad \psi'(x) = \begin{cases} 0 & \left(x < \beta + \frac{\mu}{\beta}\right), \\ \left(x - \beta - \frac{\mu}{\beta}\right)^{\frac{\mu}{\beta^2}} e^{\frac{x}{\beta}} & \left(x > \beta + \frac{\mu}{\beta}\right). \end{cases}$$

Pour $\beta = +1$, ces polynomes se réduisent aux polynomes de Laguerre L_n^{μ}; pour $\beta = 0$, à ceux d'Hermite, pour lesquels $\psi' = e^{-x^2/2\mu}$.

(*) Séance du 25 mai 1959.
(1) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 71, 1954, p. 389-419.
(2) *Comptes rendus*, t. 243, 1956, p. 882.
(3) J. FAVARD, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2052.
(4) J. MEIXNER, *J. London Math. Soc.*, 9, 1934, p. 6-13.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Séparabilité d'un processus stochastique.* Note de M. **André Meyer**, présentée par M. Maurice Fréchet.

La notion de séparabilité d'un processus stochastique, introduite par Doob, est essentielle dans toutes les questions où interviennent des propriétés de régularité des trajectoires du processus. La théorie de Doob, donnée pour un processus dont les variables aléatoires prennent des valeurs réelles, semble faire intervenir de manière essentielle l'existence d'une base dénombrable pour la topologie de la droite. En réalité, nous allons montrer qu'une légère adaptation d'une des premières démonstrations de Doob ([1]) permet d'atteindre des cas plus généraux.

Notations. — E est un ensemble muni d'un corps borélien $\mathcal{A}$, α un point qui n'appartient pas à E; on désigne par E′ l'ensemble $E \cup \{\alpha\}$, muni du corps borélien engendré par $\mathcal{A}$ et $\{\alpha\}$. $\{X_t(\omega)\}_{t\in T}$ est un processus stochastique, dont les variables aléatoires prennent leurs valeurs dans E, défini sur un ensemble Ω muni d'un corps borélien Σ et d'une loi de probabilité P. On sait qu'on peut se ramener au cas où Ω est l'ensemble produit E^T, muni du corps borélien $\mathcal{A}^T$. On peut aussi considérer les X_t comme étant des fonctions à valeurs dans E′, et construire l'espace produit analogue. T sera dans la suite une partie de la droite réelle, et $\mathcal{J}$ désignera la famille des intervalles ouverts à extrémités rationnelles. Pour toute partie dénombrable S de T, $A \in \mathcal{A}$, $I \in \mathcal{J}$, nous poserons

$$V(S, I, A) = \{\omega : \forall t \in S \cap I,\ X_t(\omega) \in A\},$$
$$V(I, A) \quad = \{\omega : \forall t \in T \cap I,\ X_t(\omega) \in A\},$$

nous dirons que S possède la propriété (D) relativement à I et A si

$$\forall t \in T \cap I,\ P\{\omega : \forall s \in S \cap I,\ X_s(\omega) \in A;\ X_t(\omega) \notin A\} = 0.$$

Théorème. — *Si* $\Omega = E^T$, *il existe un prolongement* P^* *de la loi* P, *tel que pour tout* $A \in \mathcal{G}$, $I \in \mathcal{J}$, V(I, A) *soit mesurable, et que l'on ait*

$$P^*[V(I, A)] = P[V(S, I, A)]$$

pour toute partie S *possédant* (D) *relativement à* I *et* A.

Si E *est un espace topologique,* $\mathcal{K}$ *la famille des parties compactes de* E, *il existe un prolongement analogue, vérifiant les propriétés ci-dessus pour* $A \in \mathcal{K}$, *sur l'ensemble* E^T.

Nous utiliserons deux lemmes, dont la démonstration est facile.

Lemme I [*voir* Doob ([2])]. — *Étant donnée une famille dénombrable de parties* A_n *de* G, *il existe une partie dénombrable* S *de* T, *possédant* (D) *relativement à tout* $I \in \mathcal{J}$, *et à tout ensemble* A *qui est intersection d'une sous-famille de la famille* A_n.

Lemme II. — *Soit* Ω *un ensemble muni d'un corps borélien* Σ *et d'une*

loi P; $\mathcal{H}$ *une famille de parties de* Ω, *telle que :*

tout sous-ensemble d'une partie de $\mathcal{H}$ *appartient à* $\mathcal{H}$;

toute réunion dénombrable de parties de $\mathcal{H}$ *appartient à* $\mathcal{H}$;

toute partie de $\mathcal{H}$ *est de mesure intérieure nulle;*

il existe alors un prolongement P^* *et un seul de la loi* P *au corps borélien des parties qui ne diffèrent d'une partie mesurable que par un ensemble de* $\mathcal{H}$, *et pour lequel toute partie de* $\mathcal{H}$ *est de mesure nulle.*

Soient A_n et S définis comme dans le lemme I : le théorème sera démontré, en vertu du lemme II, s'il est prouvé que la réunion

$$\bigcup_{n\in N}[V(S, I, A) - V(I, A)]$$

est de mesure intérieure nulle. Supposons que $\Omega = E^T$: pour $\omega \in \Omega$, $t \in T$, $I \in \mathcal{I}$, appelons $N_I(\omega)$ l'intersection de toutes les parties de la famille $\{A_n\}$ qui contiennent l'ensemble $\{X_s(\omega),\ s \in I \cap S\}$ et posons

$$N_t(\omega) = \bigcap_{\substack{I\in\mathcal{I}\\ I\ni t}} N_I(\omega)$$

ou $\{\alpha\}$ si cette intersection est vide.

Soit enfin

$$W = \{\omega : \forall t \in T,\ X_t(\omega) \in N_t(\omega)\}$$

chaque ensemble $V(S, I, A_n) - V(I, A_n)$ appartient à $\complement W$, comme on le voit immédiatement, or W a une mesure extérieure égale à 1 : Soit, en effet, M un ensemble mesurable contenant W : il est de la forme $M_J \times E^{T-J}$ où J est une partie dénombrable de T et M_J une partie mesurable de E^J. L'ensemble W_J des trajectoires qui vérifient la condition $X_t(\omega) \in N_t(\omega)$ pour $t \in J$ est de mesure 1 du fait que S possède la propriété (D), et il est immédiat que M contient W_J.

Si les A_n sont des parties compactes de E, l'intersection d'un nombre fini de $N_I(\omega)$ n'étant pas vide, $N_t(\omega)$ ne l'est pas non plus, et le point α est inutile.

(1) J. L. Doob, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 47, 1940, p. 455-486.
(2) J. L. Doob, *Stochastic Processes*, p. 56.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Trajectoires définies par un semi-groupe d'applications d'un ensemble dans lui-même.* Note (*) de M. **Paul-Louis Hennequin**, présentée par M. Georges Darmois.

Propriétés indépendantes du choix d'une topologie.

Soit E un ensemble, et $\{T_t\}$ une famille d'applications de E dans E définies pour $t \geqq 0$ et telles que

(1) $$T_{t_1} \circ T_{t_2} = T_{t_1+t_2}, \qquad \forall t_1, t_2 \geqq 0,$$
(2) $$T_0 = I$$

[ou encore : (2′) il existe $t \geqq 0$ tel que T_t soit surjectif].

Nous appelons trajectoire associée au point x de E par le semi-groupe $\{T_t\}$, la fonction de R^+ dans E définie par $\varphi(x, t) = T_t x$ qui satisfait donc

(3) $$\varphi(x, t_1 + t_2) = \varphi(\varphi(x, t_1), t_2), \qquad \forall t_1, t_2 \geqq 0,$$
(4) $$\varphi(x, 0) = x.$$

Les ensembles $A_x = \varphi(x, R^+)$ ont les propriétés suivantes :

(*a*) $$\varphi(y, t) \in A_x, \Rightarrow \varphi(y, \theta) \in A_x, \qquad \forall \theta \geqq t;$$
(*b*) $$A_x \cap A_y \neq \emptyset, \qquad A_y \cap A_z \neq \emptyset \Rightarrow A_x \cap A_y \cap A_z \neq \emptyset;$$
(*c*) $$A_x \cap A_y \neq \emptyset \Rightarrow \exists z \quad \text{tel que} \quad A_z \subset A_x \cap A_y.$$

(*b*) permet de munir E de la relation d'équivalence

$$x \sim y \rightleftharpoons A_x \cap A_y \neq \emptyset.$$

On peut donc définir sur E une partition en classes B_ι, les trajectoires associées à des points appartenant à des B_ι distinctes étant indépendantes.

Choisissons une classe B_ι que nous notons B et introduisons $C = \bigcap_{x \in B} A_x$.

(*d*) $\forall x \in C$, $A_x = C$; si $C \neq \emptyset$, $\forall x \in B$, $\exists \tau$ tel que $\varphi(x, t) \in C$, $\forall t > \tau$ et $\varphi(x, \bullet)$ reprend une infinité de fois toute valeur de C.

(*e*) Réciproquement si $\varphi(x, \bullet)$ reprend la même valeur il la prend une infinité de fois, C n'est pas vide et se compose de tous les éléments atteints une infinité de fois par $\varphi(x, .)$. (En particulier, si B est dénombrable, C n'est pas vide.)

Soit $\mathcal{T}(x, y) = \{t \geqq 0 : \varphi(x, t) = y\}$.

(*f*) Pour $x \in C$, $\mathcal{T}(x, x)$ ne dépend pas de x.

Soit $T = \inf[\mathcal{T}(x, x) \cap]0, \infty[]$ si $C \neq \emptyset$.

(*g*) Si $T > 0$, $\mathcal{T}(x, x) = \{nT : n \text{ entier} \geqq 0\}$ et C a la puissance du continu; si $T = 0$, C est réduit à un point ou infini.

Soit $D = \bigcap_{t \geq 0} \varphi(B, t)$.

(*h*) $C \subset D$, $\varphi(C, t) = C$, $\varphi(D, t) \subset D$ et tout ensemble X tel que $\varphi(X, t) = X$, $\forall t \geq 0$ satisfait $C \subset X \subset D$.

(*i*) Si $\tau = \sup_{x \in B}(\inf(t : \varphi(x, t) \in C)) < \infty$, $D = C$.

Ces propriétés permettent de construire des applications φ de $R^+ \times E$ dans E satisfaisant (3) et (4) :

a. On choisit une partition de E en ensembles B_i;

b. Dans chaque B_i on choisit un ensemble C, à un seul élément, infini ou vide;

c. Si C n'a qu'un élément x on pose $\varphi(x, t) = x$, $\forall t \geq 0$.

Si C est infini, soit $\mathcal{T}$ un sous-groupe additif de R tel que $R/\mathcal{T}$ ait la puissance de C auquel on peut l'identifier, on pose

$$\varphi(x, t) = x + t \quad \text{pour } x \in C, \quad t \geq 0.$$

Si C est vide, soit ϕ une application biunivoque de $[0, \infty[$ dans B, $y = \phi(0)$, $A_y = \phi(R^+)$; on pose

$$\varphi(x, t) = \phi[\phi^{-1}(x) + t] \quad \text{pour } x \in A_y, \quad t \geq 0,$$

d. φ ayant été défini sur $K \times R^+ (K \subset B_i)$, le choix de $\tau > 0$, d'une application biunivoque ϕ de $[0, \tau]$ (resp. $[0, \tau[$) sur $K_1 \subset B - K$ et de $y \in K$, permet de définir φ sur $K_1 \times R^+$ par

$$\varphi(x, t) = \begin{cases} \phi[\phi^{-1}(x) + t] & \text{pour } t \leq \tau - \phi^{-1}(x) \quad (\text{resp.} <), \\ \varphi(y, t + \phi^{-1}(x) - \tau) & \text{pour } t > \tau - \phi^{-1}(x) \quad (\text{resp.} \geq). \end{cases}$$

Exemples. — 1° $E = R$, $\varphi(x, t) = x + t$, $A_x = [x, +\infty[$, $A_x \cap A_y = A_{\sup(x, y)}$, $B = R$; $C = \emptyset$ et $D = R$ sont les seuls ensembles tels que $T_t X = X$) $\tau = \infty$.

2° $E = [0, 1[$, $\varphi(x, t) = x + t - [x + t]$, $A_x = [0, 1[$ $\forall x$. $B = C = D = E$, $T = 1$, $\tau = 0$.

3° $E = [0, 1]$, $\varphi(x, t) = x + t$ si $t \leq 1 - x$, $\varphi(1, t) = 1$ $\forall t \geq 0$, $A_x = [x, 1]$, $B = E$, $D = C = \{1\}$, $T = 0$, $\tau = 1$.

4° $E = R/Q$, $\varphi(x, t)$ est la classe des $\xi + t$ où ξ est un représentant de x. $\mathcal{T} = Q$, $\mathcal{T}(x, y)$ est l'ensemble des réels positifs différant de $\eta - \xi$ d'un rationnel (η, ξ représentants de y, x). $T = 0$, $\tau = 0$, $C = D = E$ a la puissance du continu.

5° $E = Q$. Soit $\mathcal{T}_0$ un sous-groupe additif de R isomorphe à R/Q. A tout rationnel ρ associons $\mathcal{T}_\rho = \rho + \mathcal{T}_0$. Les $\mathcal{T}_\rho$ sont disjoints et recouvrent R. Pour $x \in Q$ posons $\varphi(x, t) = y \in Q$ si $t \in R^+ \cap \mathcal{T}_{y-x}$, $T = \tau = 0$, $C = D = E$ est dénombrable.

6° E est l'ensemble des points M du plan définis par leurs coordonnées

polaires $\rho \geq 0$, $0 \leq \theta < 2\pi$. $\varphi(M, t)$ est le point de coordonnées $(\rho - t, \theta)$ si $t \leq \rho$, $\varphi(0, t) = 0$, $\forall t \geq 0$. $C = \{0\}$, $D = E$, $T = 0$, $\tau = \infty$. Tout ensemble X défini par $\theta \in \Theta \subset [0, 2\pi[$ est tel que $T_t X = X$, $\forall t \geq 0$.

7° E est l'ensemble des points du plan dont les coordonnées polaires satisfont $0 \leq \rho \leq 1$, $0 < \theta \leq \pi/2$. $\varphi(M, t)$ est le point de coordonnées $(\rho - \theta t, \theta)$ si $t \leq \rho/\theta$, $\varphi(0, t) = 0$, $\forall t \geq 0$. $C = D = \{0\}$, $T = 0$, $\tau = \infty$, ce qui montre que la réciproque de (i) est fausse.

8° E′ est obtenu en adjoignant à l'ensemble E de 7° un point $I \notin E$, on définit $\varphi(M, t)$ pour $M \neq 0$, $t \leq \rho/\theta$ comme ci-dessus mais $\varphi(0, t) = I$, $\forall t > 0$, $C = \{I\}$, $D = \{0\} \cup \{I\}$ mais $\varphi(D, t) = \{I\}$, $\forall t > 0$, ce qui montre que l'inclusion $\varphi(D, t) \subset D$ peut être stricte.

(*) Séance du 20 mai 1959.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de marche au hasard dans le plan. Distribution du nombre de pas.* Note (*) de M. **Jean Méric**, présentée par M. Georges Darmois.

Le problème abordé est une généralisation de la marche au hasard déjà étudiée en liaison avec le test de Wald. Le présent travail établit, pour la variable aléatoire : nombre de pas, la fonction génératrice des moments. Ce résultat est suivi de quelques exemples simples.

La variable aléatoire étudiée est le nombre de pas Z dans une marche au hasard sur une bande limitée par les lignes

$$(L_1)\quad ay - bx = f_1(x);\qquad (L_2)\quad ay - bx = f_2(x);$$

a et b désignant deux constantes entières positives; f_1 et f_2 deux fonctions périodiques de période a [1] : progression par pas « unité » à partir de O,

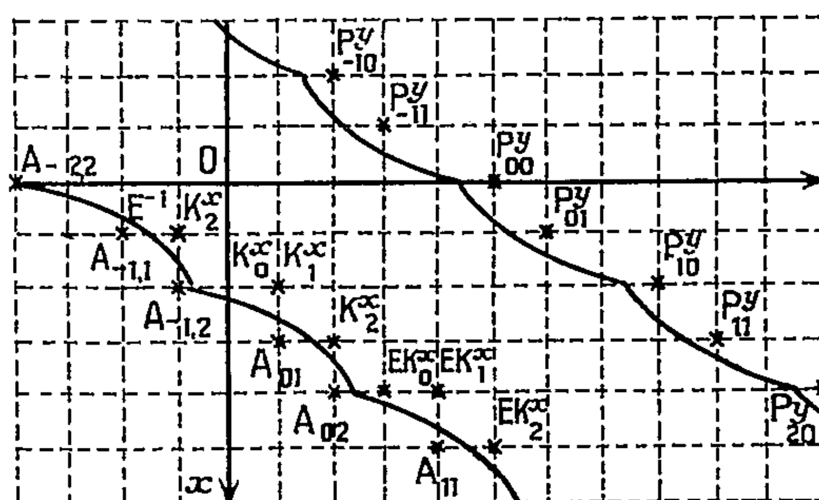


Fig. 1.

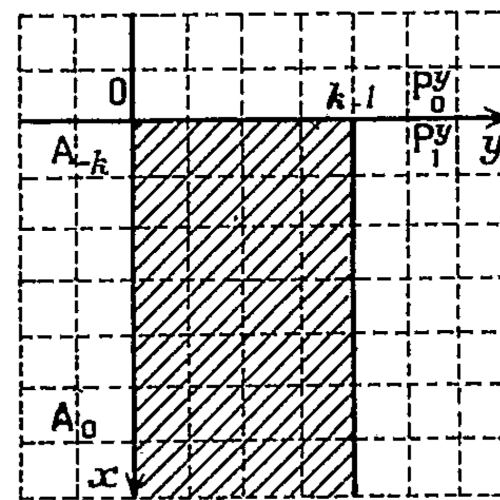


Fig. 2.

parallèlement à Ox ou à Oy (probabilités respectives p et q); arrêt dès que le mobile sort de la bande en traversant, soit (L_1) (succès), soit (L_2) (échec) (*fig.* 1). La fonction génératrice des moments s'écrit :

$$\Phi(t) = E(e^{tZ}) = \sum_{(x,y)\in P} K(x, y)\alpha^x\beta^y \qquad (\alpha = pe^t,\ \beta = qe^t)\quad [2],$$

K (x, y) désignant le nombre des chemins aboutissant au point (x, y).

Nous appellerons $P^y_{\lambda,i}$ le point de P_y d'abscisse $(i+\lambda a)$ (ordonnée : $y_i + \lambda b$) ($i = 0, 1, \ldots, a-1$; λ entier ≥ 0); $P^x_{\mu,j}$ le point de P_x d'ordonnée $(j+\mu b)$ (abscisse $x_j + \mu a$). Posons

$$K(P^y_{\lambda,i}) = E^\lambda K^y_i,\qquad K(P^x_{\mu,j}) = E^\mu K^x_j,\qquad K(x+ra,\ y+rb) = E^r K(x, y).$$

La fonction $\Phi(t)$ se décompose en $\Phi_1 + \Phi_2$, avec

$$\Phi_1(t) = \sum_{i=0}^{a-1}\eta_i(1+uE+\ldots)K^y_i = \sum_i \eta_i M^y_i \qquad (\eta_i = \alpha^i\beta^{y_i};\ u = \alpha^a\beta^b),$$

$$\Phi_2(t) = \sum_{i=0}^{a-1}\xi_i(1+uE+\ldots)K^x_i = \sum_i \xi_i M^x_i \qquad (\xi_i = \alpha^{x_i}\beta^i).$$

Soit $K(x, y)$ une fonction vérifiant l'équation aux différences partielles $K(x, y) = K(x-1, y) + K(x, y-1)$. Nous avons établi précédemment que :

1° Elle est définie en tout point à gauche de (L_1) par les conditions aux limites : $K(x, y) = 0$ à droite de (L_1), cette fonction prenant des valeurs données $E^{\lambda} K_i$ aux points $(i+\lambda a, y_i - 1 + \lambda b)$. On a [3]

$$(1) \qquad K(x, y) = \sum_{i=0}^{a-1} \alpha_i K_i^y, \qquad \text{avec} \quad \alpha_i = \sum_{\mu} (-1)^{x-i-\mu a} C_{y_i-1-y+\mu b}^{x-i-\mu a} E^{\mu}.$$

2° Si $E^{\lambda} K_i^y$ a pour valeur le nombre des chemins [4] aboutissant en $P_{\lambda,i}^y$, $K(x, y) = 0$ en tout point de A_x d'ordonnée positive. Cela se traduit par des équations matricielles de la forme

$$E^r A(E) \{ K_i^y \} = 0,$$

A, matrice carrée d'ordre a, ayant pour éléments a_{ij} des polynomes en E, et

$$(2) \qquad A(E) \{ K_i^y \} = 0,$$

exprimant que $K(x, y) = 0$ en a points consécutifs $A_{01}, A_{02}, \ldots, A_{0a}$ de A_x.

Nous proposons dans cette Note une méthode simple pour calculer $\Phi(t)$, utilisant les propriétés de la division d'un polynome en x par $x-1$. Sachant que $E^{-r} K_i^y = 0$, nous pouvons écrire (1) sous la forme

$$(3) \qquad A\left(\frac{1}{u}\right) K_i^y = (1-uE) \sum_r \frac{1}{u^r} E^{-r} A(E) \{ K_i^y \} = (1-uE) \sum_r \frac{1}{u^r} \{ K(A_{-r,i}) \}.$$

$A_{-r,i}$ se déduisant de A_{0i} par la translation $(-ra, -rb)$. Le produit des deux membres de (2) par $(1 + uE + u^2 E^2 + \ldots)$ donne

$$(4) \qquad A(w) \{ M_i^y \} = \sum_r w^r \{ K(A_{-r,i}) \}, \qquad \text{avec} \quad w = \frac{1}{u}.$$

Calcul de $K(A_{-r,i})$. — En un point de A_x d'ordonnée négative, $K(x, y)$ se calcule aisément, sachant que $K(i, 0) = 1$ $(i = 1, 2, \ldots, x)$; on trouve

$$(5) \qquad K(x, y) = (-1)^x C_{-y-1}^x \quad [5].$$

La matrice colonne des M_i^y, et donc $\Phi_1(t)$, se déduisent alors de (4).

De plus, l'expression des K_i^x sous la forme (1) fournit la relation matricielle

$$(6) \qquad \{ K_i^x \} = B(E) \{ K_i^y \},$$

B (E), matrice rectangulaire de forme (b, a), ayant pour éléments b_{ij} des fonctions linéaires des puissances entières de E. Le raisonnement déjà utilisé pour le calcul de $\Phi_1(t)$ permet de transformer (6) en

$$(7) \qquad \{ M_i^x \} = B(w) \{ M_i^y \} - \sum_r w^r \{ E^{-r} K_i^x \}.$$

Les $E^{-r}K_i^x$ se calculent, comme les $K(A_{-r,i})$, à l'aide de (4). En définitive,

$$\Phi(t) = \Phi_2(t) + \Phi_1(t) = \{\xi_i\}^T\{M_i^x\} + \{\eta_i\}^T\{M_i^y\} \quad (^6). \tag{8}$$

Application 1, très simple, correspondant au problème élémentaire de la répétition d'une expérience jusqu'à l'obtention de k succès; les lignes (L_1) et (L_2) sont les droites $y = 0$, $y = k - 1$ (*fig.* 2); $a = 1$, $b = 0$; de plus, $\Phi_2(t) = 0$; $K(0, -1) = 1$; $K(x, y)$ est nul en tout autre point de A_x; $u = pe^t$; $\eta_0 = (qe^t)^k$. L'équation (2) s'écrit $K(A_0) = (E - 1)^k K_0^y = 0$. On trouve directement

$$\Phi(t) = \Phi_1(t) = (qe^t)^k \frac{w^k}{(w-1)^k} = \left(\frac{qe^t}{1 - pe^t}\right)^k.$$

Application 2. — Elle correspond à la figure 1 : $a = 2$, $b = 3$. Les équations (2) et (3) s'écrivent sur simple lecture du graphique. On en déduit

$$\begin{bmatrix} -7w-4 & w+10 \\ w^2+15w & -7w-4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_0^y \\ M_1^y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -w \\ w^2 \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} M_0^x \\ M_1^x \\ M_2^x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w+10 & -6-w^{-1} \\ w+6 & -5 \\ -6w-1 & w+6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_0^y \\ M_1^y \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} w \\ w \\ 0 \end{bmatrix},$$

soit, avec $\Delta = w^3 - 24w^2 + 94w - 16$:

$$\begin{bmatrix} M_0^y \\ M_1^y \end{bmatrix} = \frac{w}{\Delta} \begin{bmatrix} w^2+3w-4 \\ 6w^2-11w \end{bmatrix}, \qquad \begin{bmatrix} M_0^x \\ M_1^x \\ M_2^x \end{bmatrix} = \frac{w}{\Delta} \begin{bmatrix} w^2-8w-13 \\ 3w^2-23w-8 \\ 6w^2-49w-4 \end{bmatrix}.$$

La fonction génératrice des moments s'écrit

$$\Phi(t) = \beta^6[M_0^y + \alpha\beta M_1^y] + \alpha^3[M_0^x + \beta M_1^x + \alpha\beta M_2^x].$$

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) La seule condition à imposer à f_1 et à f_2 est que (L_1) et (L_2) représentent des fonctions non décroissantes de x.

(2) Rappelons que P désigne la frontière passive, ensemble des points suivant immédiatement un point de la bande, soit à travers (L_1) (ensemble P_y), soit à travers (L_2) (ensemble P_x) $P = P_x + P_y$. On définit de même la frontière active $A = A_x + A_y$, ensemble des points précédant immédiatement un point de la bande.

(3) Les α_i s'obtiennent par simple lecture du graphique.

(4) Ce qui entraîne $E^\lambda K_i^y = 0$ pour $\lambda < 0$; $K(x, y) = 1$ sur les demi-axes Ox et Oy, à l'intérieur de la bande.

(5) En définitive $K(x, y) = 0$ en tout point de A_x extérieur au domaine $x > 0$, $y < 0$, $x + y < 0$.

(6) Les accolades indiquent une matrice colonne; T est le symbole de la transposition.

PLANS D'EXPÉRIENCE. — *Coefficient d'efficacité d'un bloc incomplet partiellement équilibré.* Note (*) de Mme **Monique Lafon**, présentée par M. Georges Darmois.

Théorème. — *Le coefficient d'efficacité d'un bloc incomplet partiellement équilibré atteint son maximum lorsque le plan d'expérience est équilibré.*

Les notations sont celles déjà employées dans des Notes précédentes [1],[2].

D'après les travaux d'Oscar Kempthorne, le coefficient d'efficacité d'un plan d'expérience peut se mettre sous la forme

$$E = \frac{v - 1}{r \displaystyle\sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{r - u_i}}.$$

Dans le cas d'un bloc incomplet partiellement équilibré à deux classes associées

$$E = \frac{v-1}{r\left[\dfrac{\alpha_1}{r - \dfrac{r - z_1}{k}} + \dfrac{\alpha_2}{r - \dfrac{r - z_2}{k}}\right]} = \frac{v-1}{rk}\,\frac{r^2(k-1)^2 + r(k-1)(z_1+z_2) + z_1 z_2}{r(k-1)(\alpha_1+\alpha_2) + \alpha_1 z_2 + \alpha_2 z_1},$$

avec

$$\begin{aligned} 4 z_1 z_2 &= [\lambda_1 + \lambda_2 - \gamma(\lambda_1 - \lambda_2)]^2 - \Delta(\lambda_1 - \lambda_2)^2 \\ &= (x - \gamma y)^2 - \Delta y^2 \quad \text{avec} \quad x = \lambda_1 + \lambda_2, \quad y = \lambda_1 - \lambda_2; \\ z_1 + z_2 &= \lambda_1 + \lambda_2 - \gamma(\lambda_1 - \lambda_2) = x - \gamma y; \\ \alpha_1 + \alpha_2 &= v - 1; \\ x &= \lambda_1 + \lambda_2, \qquad y = \lambda_1 - \lambda_2; \\ 2(\alpha_1 z_2 + \alpha_2 z_1) &= (x - 2\gamma y)(v-1) - y(n_1 - n_2), \end{aligned}$$

or, d'après les résultats obtenus dans la Note [2] :

$$\begin{aligned} y(n_1 - n_2) &= \frac{r^2(v-1)[2(a_1\lambda_1 + a_2\lambda_2)] + (\lambda_1+\lambda_2)(r - bk)}{r} \\ &= 2r(k-1) - x(v-1) \end{aligned}$$

et

$$E = \frac{v-1}{rk}\,\frac{\left[r(k-1) + \dfrac{x - \gamma y}{2}\right]^2 - \dfrac{\Delta}{4} y^2}{(v-1)[r(k-1) + x - \gamma y] - r(k-1)}$$

si $y = 0$:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \frac{x}{2} = \lambda,$$

le plan est un bloc incomplet équilibré, et

$$x(v-1) = 2r(k-1), \qquad E_1 = \frac{\lambda v}{rk} = 1 - \frac{r - \lambda}{rk}.$$

Démontrons que E_1 *est un maximum de* $E(x, y)$ (r, k, ρ étant constants)

$$\frac{rk}{\rho - 1} E = \frac{N}{D}$$

et

$$\frac{N'_x}{D'_x} = \frac{\left[r(k-1) + \frac{x - \gamma y}{2}\right][1 - \gamma'_x y] - \frac{\Delta'_x}{4} y^2}{(\rho - 1)[1 - \gamma'_x y]},$$

$$\frac{N'_y}{D'_y} = \frac{\left[r(k-1) + \frac{x - \gamma y}{2}\right][\gamma + \gamma'_y y] + \frac{\Delta}{2} y + \frac{\Delta'_y}{4} y^2}{(\rho - 1)(\gamma + \gamma'_y y)},$$

pour

$$y = 0,\ x = 2\lambda : \quad \frac{N'_x}{D'_x} = \frac{N'_y}{D'_y} = \frac{r(k-1) + \lambda}{\rho - 1},$$

E_1 est donc un extremum de $E(x, y)$.

Les conditions du second ordre étant vérifiées, E_1 est maximum de E.

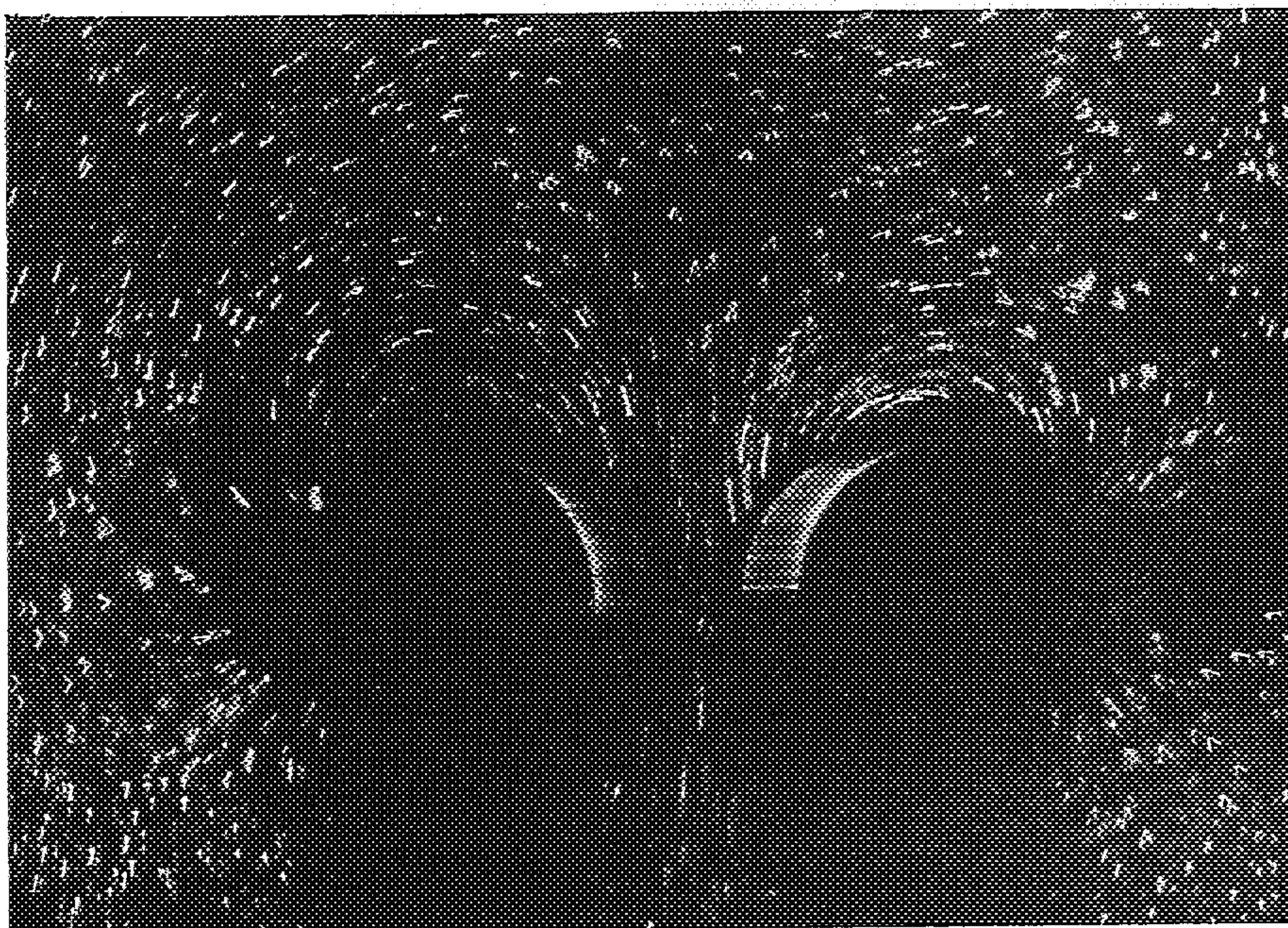
(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1714.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1774.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Champ aérodynamique autour de diapasons en vibration.* Note (*) de MM. **Charles Chartier**, **Joseph-Maurice Bourot** et Mlle **Odette Guilloton**, présentée par M. Henri Villat.

L'application de la chronophotographie à la visualisation, par suspensions particulaires, des mouvements vibratoires dans l'air a permis de nombreuses études [1]. Nous nous proposons ici d'obtenir une image du champ aérodynamique autour d'un diapason, en utilisant plusieurs types dont les branches, toujours cylindriques, diffèrent par la nature et les dimensions de leur section (cercle, carré, rectangle).



Les vibrations du diapason sont entretenues électromagnétiquement. Leur fréquence propre est abaissée, par l'addition de surcharges cylindriques, de 115 à 25 Hz, afin d'obtenir une amplitude favorable à une bonne visualisation.

L'étude complète du champ a été faite, en éclairant, d'une part, suivant des sections planes normales aux branches du diapason et, d'autre part, suivant des sections parallèles à ses plans de symétrie.

A titre d'exemple, la photographie présentée visualise le champ aérodynamique autour d'un diapason à branches circulaires de 2,2 cm de diamètre, vibrant à une fréquence de 25 Hz. Les lignes de courant sont fermées sur chaque cylindre : la puissance acoustique rayonnée est faible. La vitesse diminue assez vite à mesure qu'on s'éloigne du diapason.

Pour une même amplitude de vibration, les branches de section rectan-

gulaire donnent naissance à des circulations beaucoup plus importantes, mais la répartition des vitesses vibratoires reste sensiblement identique; les lignes de vibration sont plus aplaties, elles tendent à suivre le contour des branches.

Les clichés que nous avons obtenus se prêtent aux mesures de vitesses, au calcul des pressions, au tracé des lignes de courant et des équipotentielles. Ils permettent, en particulier, de déterminer les nappes de silences, correspondant à une valeur stationnaire de la pression et dont l'existence est bien connue.

Un calcul théorique approché, basé sur l'existence d'un écoulement alternatif à potentiel, est justifié, avec une bonne approximation, par les résultats expérimentaux ainsi obtenus.

Dans le cas de branches circulaires, de rayon R et dont les axes sont à une distance $2d$, le potentiel φ et la fonction de courant ψ sont donnés par les formules suivantes, en employant les notations conventionnelles

$$\varphi = 2A\omega R^2 d \cos\omega t \frac{r^2\cos 2\theta - d^2}{r^4 - 2r^2d^2\cos 2\theta + d^4},$$

$$\psi = -2A\omega R^2 d \cos\omega t \frac{r^2\sin 2\theta}{r^2 - 2r^2d^2\cos 2\theta + d^4}.$$

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) *Voir* notamment : *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2269; 243, 1956, p. 2004; 245, 1957, p. 2470.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur une méthode approchée de la détermination des états d'équilibre limite des massifs plans à faible frottement interne.* Note (*) de M. **Robert Nègre**, présentée par M. Albert Caquot.

On sait que l'équilibre limite plan, des sols à frottement interne d'angle ρ non nul et à cohésion de coefficient K, peut être décrit en axes rectangulaires, au moyen des équations de W. W. Sokolovsky [*cf.* ([1]), chap. I].

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial\xi}{\partial x}+\operatorname{tg}\left(\frac{\xi-\eta}{2}+\mu\right)\frac{\partial\xi}{\partial y}=a(\rho, X, Y, \xi, \eta),\\ &\frac{\partial\eta}{\partial x}+\operatorname{tg}\left(\frac{\xi-\eta}{2}-\mu\right)\frac{\partial\eta}{\partial y}=b(\rho, X, Y, \xi, \eta).\end{aligned}\right.$$

On désigne par :

X, Y, les composantes, données *a priori*, des forces de volume;

σ_x, σ_y, τ_{xy}, les composantes du tenseur des contraintes au point $M(x, y)$;

$\varphi(x, y)$ l'angle avec Ox de la contrainte principale majeure.

On pose $2\mu = \pi/2 - \rho$;

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} &\sigma=\frac{1}{2}(\sigma_x+\sigma_y)+K\operatorname{cotg}\rho,\\ &\xi=\frac{\operatorname{cotg}\rho}{2}\log\frac{\sigma}{K}+\varphi,\\ &\eta=\frac{\operatorname{cotg}\rho}{2}\log\frac{\sigma}{K}-\varphi,\\ &\left.\begin{matrix}a\\ b\end{matrix}\right\}=\mp\frac{X\sin(\varphi\mp\mu)-Y\cos(\varphi\mp\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi\pm\mu)}.\end{aligned}\right.$$

Dans les cas concrets, l'intégration du système hyperbolique (1) ne peut, sauf rares exceptions, être abordée que par les méthodes numériques, dont la plus répandue repose sur l'emploi des multiplicités caractéristiques; on en trouvera dans ([2]) des descriptions très poussées.

La simplicité relative des équations (1) de l'équilibre limite fait de ce système un instrument de calcul numérique spécialement efficace.

Toutefois, les relations (2) et le système (1) perdent toute signification pour $\rho = 0$. Or, dans ce cas, justement, on a déterminé sous forme finie un grand nombre d'états limites fort intéressants dans l'Art de l'Ingénieur [*cf.* ([1]), chap. V].

W. Sokolovsky nous a alors posé le problème suivant :

Peut-on utiliser cette circonstance pour construire, par continuité, des états, voisins des précédents, correspondant à $\rho \neq 0$, mais petit ?

L'objet de cette Note est d'indiquer l'étape principale d'une solution élémentaire de la question.

Utilisant une suggestion de J. Kravtchenko, nous avons formé les équations générales de l'équilibre, valables pour ρ tendant vers zéro.

En posant $\Delta(x, y) = (1/2)(\sigma_x + \sigma_y)$, les nouvelles inconnues Δ et φ sont solutions de

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\Delta}{\partial x}(1+\sin\rho\cos 2\varphi) + \dfrac{\partial\Delta}{\partial y}\sin\rho\sin 2\varphi \\ \qquad - 2(\Delta\sin\rho + \mathrm{K}\cos\rho)\left[\sin 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial x} - \cos 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}\right] = \mathrm{X}, \\ \dfrac{\partial\Delta}{\partial x}\sin\rho\sin 2\varphi + \dfrac{\partial\Delta}{\partial y}(1-\sin\rho\cos 2\varphi) \\ \qquad + 2(\Delta\sin\rho + \mathrm{K}\cos\rho)\left[\cos 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial x} + \sin 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}\right] = \mathrm{Y}. \end{cases}$$

Le système (3), équivalent à (1), pour $\rho \neq 0$, est encore du type hyperbolique, mais à coefficients fonctions de ρ, holomorphes pour $\rho = 0$.

Pour fixer les idées, posons-nous relativement au système (3), le problème de Cauchy à données holomorphes. On sait que la solution est développable en séries entières de ρ; on peut dès lors utiliser ρ comme petit paramètre au sens de Poincaré.

En nous limitant aux trois premiers ordres, les développements limités de Δ et φ sont

$$(4)\quad \begin{cases} \Delta(x, y) = \displaystyle\sum_{n=0}^{n=2}\rho^n\Delta_n(x, y), \\ \varphi(x, y) = \displaystyle\sum_{n=0}^{n=2}\rho^n\varphi_n(x, y). \end{cases}$$

Des calculs longs, mais faciles, permettent de former les équations que vérifient les approximations successives Δ_n, φ_n $(n = 0, 1, 2)$; en identifiant dans le système (3) les coefficients de ρ^n, on obtient les trois systèmes aux approximations :

$$(5)\quad \begin{cases} \cos 2\varphi_0\dfrac{\partial\Delta_n}{\partial x} + \sin 2\varphi_0\dfrac{\partial\Delta_n}{\partial y} + 2\mathrm{K}\dfrac{\partial\varphi_n}{\partial y} = \mathrm{E}_n, \\ \sin 2\varphi_0\dfrac{\partial\Delta_n}{\partial x} - \cos 2\varphi_0\dfrac{\partial\Delta_n}{\partial y} - 2\mathrm{K}\dfrac{\partial\varphi_n}{\partial x} = \mathrm{F}_n. \end{cases}$$

Où l'on a posé :

$$\mathrm{E}_0 = \mathrm{X}\cos 2\varphi_0 + \mathrm{Y}\sin 2\varphi_0,$$
$$\mathrm{F}_0 = \mathrm{X}\sin 2\varphi_0 - \mathrm{Y}\cos 2\varphi_0;$$
$$\mathrm{E}_1 = 4\mathrm{K}\varphi_1\frac{\partial\varphi_0}{\partial x} - \frac{\partial\Delta_0}{\partial x} - 2\Delta_0\frac{\partial\varphi_0}{\partial y},$$
$$\mathrm{F}_1 = 4\mathrm{K}\varphi_1\frac{\partial\varphi_0}{\partial y} - \frac{\partial\Delta_0}{\partial y} + 2\Delta_0\frac{\partial\varphi_0}{\partial x};$$
$$\mathrm{E}_2 = 4\mathrm{K}\varphi_2\frac{\partial\varphi_0}{\partial x} - \frac{\partial\Delta_1}{\partial x} + 4\mathrm{K}\varphi_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial x} - 2\Delta_0\frac{\partial\varphi_1}{\partial y} - 2\varphi_1\frac{\partial\Delta_0}{\partial y} + 4\varphi_1\Delta_0\frac{\partial\varphi_0}{\partial x} + (8\mathrm{K}\varphi_1^2 - 2\Delta_1 + \mathrm{K})\frac{\partial\varphi_0}{\partial y},$$
$$\mathrm{F}_2 = 4\mathrm{K}\varphi_2\frac{\partial\varphi_0}{\partial y} - \frac{\partial\Delta_1}{\partial y} + 4\mathrm{K}\varphi_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial y} + 2\Delta_0\frac{\partial\varphi_1}{\partial x} + 2\varphi_1\frac{\partial\Delta_0}{\partial x} + 4\varphi_1\Delta_0\frac{\partial\varphi_0}{\partial y} - (8\mathrm{K}\varphi_1^2 - 2\Delta_1 + \mathrm{K})\frac{\partial\varphi_0}{\partial x}.$$

On vérifie que les approximations successives sont solutions des équations, linéaires pour n plus grand ou égal à 1, dont les deuxièmes membres seuls sont dépendants de n : pour $n=0$, on retrouve, en posant $\chi=(1/2K)(\Delta-\gamma x)$, le système étudié au chapitre V de (¹).

Les bicaractéristiques de (4) sont définies par le système

$$\frac{dy}{dx}=\operatorname{tg}\left(\varphi_0\pm\frac{\pi}{4}\right),$$

$$\frac{d\Delta_n}{dx}\mp 2K\frac{d\varphi_n}{dx}=-\operatorname{tg}\left(\varphi_0\pm\frac{\pi}{4}\right)\left[\cos 2\varphi_0 F_n-\sin 2\varphi_0 E_n\right]+(\sin 2\varphi_0 F_n+\cos 2\varphi_0 E_n).$$

On notera que les traces des multiplicités caractéristiques dans le plan Oxy sont indépendantes de n, circonstance qui simplifie les calculs numériques lorsque la solution de $n=0$ est connue.

Une solution approchée pourra être ainsi déterminée pour $0<\rho<\rho_0$, ρ_0 étant défini par la précision imposée *a priori*.

La méthode peut être adaptée au cas où les données présentent des singularités de types usuels.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(¹) W. W. SOKOLOVSKY, *La statique des milieux cohérents*, Édition d'État de la littérature technico-théorique (en russe), 2e éd., Moscou, 1954, p. 1-270.

(²) D. J. PANOV, *Résolution numérique des systèmes quasi linéaires hyperboliques d'équations aux dérivées partielles*, Édition d'État de la littérature technico-théorique (en russe), 2e éd., Moscou, 1957, p. 1-215.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Variation de la période primaire de* RR Lyræ *entre* 1899 *et* 1956. Note de Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

Mise en évidence d'une brusque et importante variation de période primaire en 1940 et comparaison de la période réelle entre 1940 et 1956 à celle prévue par Detre en 1941.

Pour étudier la période de *RR Lyræ*, mesurons les intervalles de temps p qui séparent deux reproductions consécutives d'une particularité bien définie de sa courbe de lumière : le milieu de la montée, par exemple. Plusieurs années d'observations montrent que p subit deux sortes de variations :

1° p varie d'un cycle à l'autre, mais reprend la même valeur après 72 cycles environ; soit P sa valeur moyenne comptée sur 72 cycles consécutifs;

2° si l'on observe plusieurs séries de 72 cycles consécutifs, on voit que les valeurs moyennes P obtenues dans ces différentes séries ne sont pas égales : la valeur moyenne P est elle-même soumise à une variation lente.

C'est l'étude de cette variation lente qui fait l'objet du présent travail.

La formule linéaire la plus propre à représenter les instants des milieux de montée est celle établie par Prager :

$$\text{(1)} \qquad \text{J. J. hél.} = 2\,414\,856^{\text{j}},408 + 0^{\text{j}},566\,837\,35\,\text{E},$$

où $0^{\text{j}},566\,837\,35 = P_0$ est une valeur moyenne de P et E le nombre entier de cycles écoulés depuis l'instant $2\,414\,856^{\text{j}},408$.

Les autres parties du cycle sont évidemment représentées par la formule

$$\text{(2)} \qquad \text{J. J. hél.} = 2\,414\,856^{\text{j}},408 + 0^{\text{j}},566\,837\,35\,(\text{E} + \varphi),$$

où φ est une fraction de cycle. A cause des fluctuations de période, les milieux de montée observés ne correspondent pas toujours à $\varphi = 0$, mais à des φ_m voisins de 0. Notons les instants des milieux de montée par leur E et leur φ_m.

Sur la figure 1 les φ_m observés depuis 1899 jusqu'à 1956 (observations visuelles, photographiques, photoélectriques) sont portés en fonction des E correspondants (petits points). Les mesures de 1899 à 1941 ont été prises dans l'article de Detre (1) où elles étaient déjà rassemblées; les suivantes proviennent de différents auteurs (3) à (8). La dispersion des points provient un peu des erreurs expérimentales, mais surtout de la période secondaire de 72 cycles. Mes propres mesures, spectrophotométriques, sont figurées par trois gros points, représentant chacun une moyenne de 10 à 20 nuits d'observations.

En 1947, Walraven [2] observe une dérive de la période de — 0,000 037 P_0 par rapport à P_0. Éliminant cette dérive par une correction convenable des φ calculés par la formule (2) puis faisant des moyennes de ses très nombreuses observations en tenant compte de la période secondaire, je trouve que celle-ci fait varier φ_m avec une amplitude de $\pm$ 0,024 autour

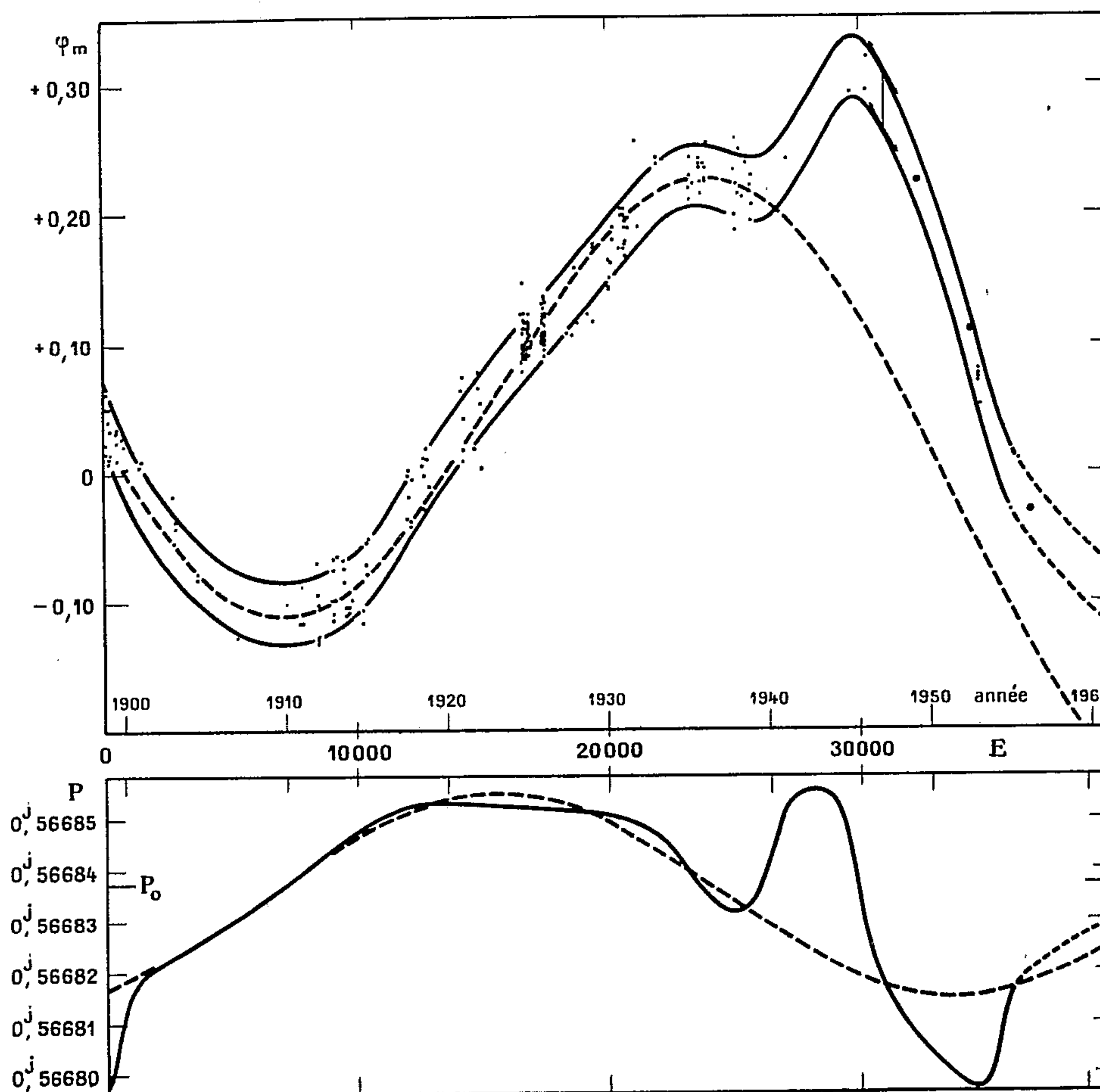


Fig. 1 et 2.

de la valeur + 0,294. Les mesures de Walraven sont transcrites sur la figure 1 sous forme de deux tangentes :

$$\varphi_m = 0,294 \pm 0,024 - 0,000\,037\,(E - 30\,800).$$

Deux lignes parallèles sont tracées, distantes de 0,048. La ligne médiane, non tracée, représente la variation du φ_m moyen ($\bar{\varphi}_m$) et traduit la variation de la période primaire. Les deux lignes tracées délimitent la région dans laquelle la phase secondaire fait osciller φ_m. Pour $E > 26\,000$, les observations étant moins nombreuses, le tracé a été guidé par les phases secondaires des observations, phases qui déterminent la position du φ_m correspondant par rapport au $\bar{\varphi}_m$, et en supposant une période de 35 000 cycles

(soit 54 ans) indiquée par un adoucissement de la pente après E = 35 000.

Detre, en 1941, représente bien les observations antérieures par une relation de la forme $\bar{\varphi}_m = a + b\mathrm{E} + c \sin(\mathrm{E} - \mathrm{E}_0)$ tracée en trait discontinu sur la figure 1. Mais en 1940, les observations sont brusquement en gros désaccord avec la formule, puis la courbe réelle a une très forte pente; ce qui explique les φ_m inattendus observés par Walraven en 1947 et par Hardie en 1953.

La figure 2 représente la variation de la période primaire exprimée en jours et déduite de la courbe de la figure 1 par la relation

$$\mathrm{P}(\mathrm{E}) = \mathrm{P}_0 + \mathrm{P}_0 \frac{d\bar{\varphi}_m}{d\mathrm{E}}. \tag{3}$$

La relation donnée par Detre est représentée en trait discontinu. A partir de 1940, la période primaire est soumise à des variations très fortes et imprévisibles. Elle passe de sa valeur maximale à sa valeur minimale en 5 000 cycles, entre 1945 et 1953, variant ainsi de $0^{\mathrm{j}},000\,06 = 6$ s.

La variation de la période primaire de *RR Lyræ* est un phénomène très complexe dont aucune formule ne peut rendre compte.

(1) L. DETRE, *Mitteilùngen der Sternwarte Budapest-Svabhegy*, 2, 1943, p. 71.
(2) TH. WALRAVEN, *B. A. N.*, 11, 1949, p. 17.
(3) R. HARDIE, *Ap. J.*, 122, 1955, p. 256.
(4) G. MÜNCH et L. TERRAZAS. *Ap. J.*, 103, 1946, p. 371.
(5) J. STEBBINS, *P. A. S. P.*, 65, 1953, p. 118.
(6) C. GORDON et G. KRON, *Ap. J.*, 106, 1947, p. 318.
(7) R. HARDIE (Communication privée).
(8) P. BROGLIA et A. MASANI, *Memorie della Societa Astronomica Italiana*, 28, 1957, p. 41.

(*Institut d'Astrophysique, Paris*)

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Sur la forme mathématique des lois physiques : théorème général concernant l'invariance imposée au système d'équations représentant un phénomène.* Note de M. **René Saint-Guilhem**, présentée par M. Maurice Roy.

Tout groupe continu de changements d'unités est défini par un système de relations monomes entre les multiplicateurs appliqués aux unités des différentes espèces. Il en résulte que si un système d'équations où figurent seulement des variables réelles x, mesures de certaines grandeurs, est valable dans une famille continue de systèmes d'unités, il peut s'écrire au moyen de monomes (constitués par les x) en nombre inférieur à celui des x.

Ce théorème fondamental conduit notamment à une méthode d'analyse dimensionnelle qui, contrairement aux méthodes usuelles, donne d'emblée le maximum d'informations qu'on puisse obtenir par des considérations d'homogénéité.

Le théorème de Vaschy, qui constitue le fondement des méthodes systématiques d'analyse dimensionnelle, peut être énoncé sous diverses formes équivalentes [1]. Quelle que soit cette forme, il s'applique exclusivement aux équations dont on suppose, *a priori*, l'invariance dans les changements d'unités d'une « structure dimensionnelle » [2].

Ce théorème peut être avantageusement remplacé, comme base de la théorie de l'homogénéité des équations physiques, par un autre beaucoup plus général : les changements d'unités conservant la validité d'un système d'équations de forme quelconque [3] sont nécessairement ceux d'une structure dimensionnelle.

Pour établir ce résultat, nous démontrons d'abord un lemme qui présente, au surplus, un intérêt propre; car, s'ajoutant à des considérations d'ordre pratique (facilité des calculs de changements d'unités), il justifie l'emploi exclusif en physique des types dimensionnels : *tout groupe continu de changements d'unités est nécessairement défini par une structure dimensionnelle* Σ. Cette proposition se déduit des propriétés des groupes de translations dans l'espace à n dimensions (sous-groupes du groupe additif R^n).

On démontre également que toute équation invariante dans le groupe, où figurent seulement des variables réelles x_i mesurant p grandeurs, de la forme

$$E(x_1, x_2, \ldots, x_p) = 0 \tag{1}$$

peut être mise sous la forme

$$F(X_1, X_2, \ldots, X_m) = 0, \tag{2}$$

les X_h étant des monomes indépendants en nombre $m < p$, invariants dans le groupe Σ :

$$X_h = x_1^{a_1^h} x_2^{a_2^h} \ldots x_p^{a_p^h}. \tag{3}$$

On démontre, d'autre part, que si une équation de forme quelconque ([3]) ou un système de telles équations est valable pour une famille continue de systèmes d'unités, il admet un groupe continu de changements d'unités.

Le rapprochement de ces deux propositions conduit alors au théorème annoncé ci-dessus :

a. Si un système quelconque ([3]) *d'équations physiques* E *est valable dans une famille continue de systèmes d'unités, l'invariance de ce système* E *définit un groupe dimensionnel de changements d'unités.*

Autrement dit, si une famille continue de systèmes d'unités assure l'invariance d'un système d'équations, cette famille est nécessairement dimensionnelle. Le système peut être alors qualifié d'homogène.

b. Pour qu'un système d'équations physiques E *où figurent exclusivement p variables réelles soit valable dans une famille continue de systèmes d'unités, il faut et il suffit* ([4]) *qu'il puisse s'écrire au moyen de monomes en nombre inférieur à p, constitués avec les p variables.*

Si cette condition est satisfaite, et si n désigne le nombre minimum des monomes nécessaires, le groupe des changements d'unités compatibles avec la validité de E *est défini par l'invariance de n monomes indépendants.*

Ce théorème a de nombreuses applications; il permet notamment d'édifier correctement la théorie des systèmes d'unités et celle de la similitude. Il conduit à une méthode d'analyse dimensionnelle parfaitement sûre et fournissant d'emblée *le maximum* d'informations qu'on puisse espérer obtenir, quant aux équations inconnues, par des considérations d'homogénéité.

Cette méthode comporte les opérations suivantes :

α. mettre le problème en équation, c'est-à-dire poser le système des équations « de départ » E (il n'est généralement pas indispensable de les écrire explicitement);

β. en application de la propriété (*a*) ci-dessus, écrire les *n* relations dimensionnelles définissant le groupe Σ de changements d'unités qui conserve le système E;

γ. énumérer les équations inconnues constituant le système final F qu'on cherche, et les *p* grandeurs qui doivent y figurer (ces équations sont une conséquence du système E);

δ. déduire du groupe Σ le groupe de changements d'unités Σ' qui conserve le système F; il est défini par $n' \leqq n$ relations dimensionnelles indépendantes;

ε. former, avec les *p* grandeurs de F, n' monomes X indépendants et invariants dans Σ'
Les équations F s'écrivent au moyen des monomes X.

L'originalité de cette méthode réside dans le choix, pour chaque problème, d'un type de changements d'unités adapté à ce problème, c'est-à-dire comportant le maximum possible d'espèces fondamentales. Dans les méthodes usuelles au contraire, on emploie un type classique choisi *a priori* sans raison précise, ce qui limite de façon gratuite les possibilités de l'analyse dimensionnelle; les résultats obtenus dans ces conditions sont généralement incomplets, et l'on ignore dans quelle mesure ils le sont. La discussion des paradoxes auxquels mènent ces méthodes imparfaites nous a déjà conduit à la même conclusion ([5]).

Remarque. — Le même principe, c'est-à-dire l'adaptation du type au problème considéré grâce à l'arbitraire existant dans le choix des unités, permet de donner le maximum d'efficacité à la vérification d'un calcul par homogénéité.

Un exposé plus détaillé sera publié très prochainement dans un autre Recueil.

(1) Pour un exposé plus complet, *voir* notre Mémoire : *Annales des Mines*, 5, 1948, p. 9-41.

La priorité de Vaschy est certaine (cf. *Annales Télégraphiques*, Paris, 1892, p. 25-28). Elle est cependant méconnue dans certains pays, notamment aux États-Unis, où ce théorème est connu sous le nom de π-theorem.

(2) Une structure dimensionnelle est définie par un système de relations monomes de la forme $\lambda_1^{a_1^h}, \lambda_2^{a_2^h}, \lambda_q^{a_q^h} = 1$ entre les multiplicateurs, appliqués aux unités des diverses espèces. Une telle structure définit un groupe de changements d'unités.

(3) où peuvent figurer les signes d'opérations telles que dérivation, intégration, etc. portant sur des fonctions qui sont affectées d'un multiplicateur dans un changement d'unités. Tel est le cas d'une équation aux dérivées partielles.

Un tel système constitue une relation entre variables réelles (mesures au sens usuel de certaines grandeurs physiques) et variables vectorielles, c'est-à-dire éléments d'espaces vectoriels (qui représentent d'autres grandeurs physiques telles que distribution de la température dans un corps solide, champ électrique dans un domaine, etc.).

Cette extension de la notion de grandeur mesurable est nécessaire à l'établissement d'une théorie générale satisfaisante.

(4) Nous démontrons que la condition est nécessaire; il est évident qu'elle est suffisante.

(5) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 384.

MÉTROLOGIE. — *Élimination de l'erreur expérimentale par une stylisation lorsque le résultat cherché ne dépend pas linéairement des mesures.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

La stylisation de l'erreur expérimentale, indiquée dans une Note antérieure, et appliquée avec succès lorsque le résultat cherché dépend linéairement des mesures, continue à réussir dans le cas contraire, moyennant un alourdissement notable du calcul, à condition que l'aberration des points ne soit pas trop grande.

Dans une Note antérieure [1], nous avons montré comment un résultat physique, déduit de l'étude locale de la courbe expérimentale pouvait, lorsqu'il dépend linéairement des données utilisées à sa détermination, être débarrassé de l'erreur expérimentale grâce à une stylisation de celle-ci en une somme de composantes sinusoïdales de périodes 2, 3, 4, ...

Lorsque cette linéarité n'existe pas, la méthode tombe : nous allons indiquer comment il faut alors la modifier (de toute façon il faut que l'aberration des valeurs du résultat cherché soit faible, ce qui conduira, en général, à sauter de m en m points expérimentaux). Et d'abord sur l'exemple simple de la recherche de la base r d'une loi expérimentale exponentielle $y_x = A r^x + B$.

La lecture est Y_x, et l'imprécision, ε_x. Le résultat r devrait être la quantité constante :

$$r = \frac{Y_{x+1} - Y_x + \varepsilon_{x+1} - \varepsilon_x}{Y_{x+2} - Y_{x+1} + \varepsilon_{x+2} - \varepsilon_{x+1}},$$

et l'on calcule des valeurs approchées $r_x = (Y_{x+1} - Y_x)/(Y_{x+2} - Y_{x+1})$. La comparaison entre les deux expressions donne

$$r \simeq \frac{r_x(Y_{x+2} - Y_{x+1}) + \varepsilon_{x+1} - \varepsilon_x - r(\varepsilon_{x+2} - \varepsilon_{x+1})}{Y_{x+2} - Y_{x+1}}$$

Dans les groupements compensateurs, les ε seront multipliés par des constantes si l'on considère, au lieu de r et r_x, leurs produits par $(Y_{x+2} - Y_{x+1})$. On formera donc [1] les groupements $\sigma_x^{(1)} = r_x + r_{x+1}$, $\sigma_x^{(2)} = \sigma_x^{(1)} + \sigma_{x+1}^{(1)} + \sigma_{x+2}^{(1)}$, ..., non pas à partir des r_x, mais à partir des $\rho_x = r_x(Y_{x+2} - Y_{x+1})$. (Les σ ne sont plus périodiques, mais ont une allure moyenne lentement variable. Pour juger de la qualité de leur régularisation progressive, on calculera les différences successives d'un ordre, peu élevé, ce qui supprimera pratiquement les lentes variations). On est ramené au problème antérieurement [1] traité. Arrivé ainsi, par un ordre de sommation M, à une régularisation suffisante, ayant effectué les groupements compensateurs σ sur les ρ_x et sur les $(Y_{x+2} - Y_{x+1}) = z_x$, on calculera les rapports ρ_x/z_x, dont les valeurs devront se ranger sur un arc représentant au moins une demi-période de sinusoïde, et l'on en déduira, comme antérieurement [1], la valeur de r, ordonnée moyenne de la sinusoïde.

Cette procédure assez simple a réussi, à cause du caractère exponentiel de la loi. Dans le cas général, si l'on cherche, par exemple, le paramètre C de la loi $y = F(x, A, B, C)$, C se déduirait de l'élimination de A et B entre les relations

$$y_x = F(x, A, B, C), \qquad y_{x+1} = F(x+1, A, B, C), \qquad y_{x+2} = F(x+2, A, B, C),$$

ce qui conduit (Φ étant une fonction qu'il est inutile de posséder explicitement), à

$$C = \Phi(x, y_x, y_{x+1}, y_{x+2}) = \Phi(x, u, v, w).$$

On connaît avec une approximation suffisante les dérivées partielles, U, V, W, de Φ par rapport à u, v, w. C_x se calculant d'après la lecture brute Y_x (avec $y_x = Y_x + \varepsilon_x$), on a

$$(1) \qquad C = C_x + U_x\varepsilon_x + V_x\varepsilon_{x+1} + W_x\varepsilon_{x+2}.$$

Appliquons la stylisation

$$\varepsilon_x = \sum \left(\alpha_p \cos\frac{2\pi x}{p} + \beta_p \sin\frac{2\pi x}{p}\right),$$

les p constituant la suite 2, 3, 4, ..., p_1, et une composante d'ordre $Q > p_1$ pouvant servir à représenter l'effet des composantes non explicitées. Portons dans (1)

$$(2) \qquad C = C_x + \sum \left(U_x + V_x \cos\frac{2\pi}{p} + W_x \cos\frac{4\pi}{p}\right)\left(\alpha_p \cos\frac{2\pi x}{p} + \beta_p \sin\frac{2\pi x}{p}\right)$$
$$+ \sum \left(V_x \sin\frac{2\pi}{p} + W_x \cos\frac{4\pi}{p}\right)\left(-\alpha_p \sin\frac{2\pi x}{p} + \beta_p \cos\frac{2\pi x}{p}\right).$$

La composante d'ordre p interviendra avec les amplitudes constantes qui permettront son élimination par les groupements σ, si, ayant déjà déblayé les composantes d'ordre $< p$, on divise les deux membres par la quantité, connue, qui multipliera alors $[\alpha_p \cos(2\pi x/p) + \beta_p \sin(2\pi x/p)]$, effectuant ensuite un groupement σ d'ordre p, puis divisant l'équation résultante par la quantité, connue, qui se trouvera alors multiplier $[-\alpha_p \sin(2\pi x/p) + \beta_p \cos(2\pi x/p)]$, et effectuant enfin un nouveau groupement d'ordre p : la composante d'ordre p sera alors ainsi effectivement éliminée à son tour.

Il faut en outre, comme dans le cas simple ci-dessus examiné, calculer les groupements relatifs aux multiplicateurs Z_x successifs subis par les C_x devenus ainsi Γ_x. Arrivé à une régularisation jugée suffisante, on forme comme plus haut les rapports Γ_x/Z_x, et l'on achève semblablement. Le calcul semble très lourd, mais il est efficace. Nous l'avons expérimenté avec succès sous sa forme simple, pour trouver la constante de temps d'une courbe de refroidissement spontané.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1959, p. 1822.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur les transformations polymorphiques des cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté.* Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Jaffray**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Mise en évidence de transformations polymorphiques des cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté, avec chaleur latente et discontinuité de volume à — 33, — 21 et + 22° C.

La richesse en transformations des cristaux de nitrate de nickel hexahydraté (1) nous a conduits à étudier, du même point de vue, les cristaux de nitrate de cobalt, par les méthodes habituelles : analyse thermique et dilatométrie.

Les cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté étudiés sont obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse, aux environs de 20°C et l'hydratation vérifiée par analyse.

Ce sel, maintenu à 0° pendant un temps suffisant, présente au réchauffement, à + 22 ± 2°C, une transformation avec chaleur latente et augmentation relative de volume de 1,7 %.

Le même sel, refroidi depuis la température ordinaire jusqu'à — 75°C, puis réchauffé, présente deux transformations avec chaleur latente. Celles-ci ont lieu à — 33 ± 3°C et — 21 ± 2°C et s'accompagnent de contractions dont les valeurs relatives sont respectivement de 0,3 et 0,6 %.

Si l'on refroidit le sel initial depuis 20°C jusqu'à — 180°C, on observe, pendant le refroidissement, à — 78°C, une transformation qui se traduit par un fort dégagement de chaleur et une contraction relative d'au moins 6 %. Pendant le réchauffement ultérieur, on observe deux transformations avec chaleur latente aux températures de — 33 et — 21°C. La première de ces transformations s'accompagne d'une dilatation relative considérable de 5 %, la seconde d'une variation de volume beaucoup plus faible.

Dans tous les cas on observe, par températures croissantes, la transformation de + 22°C signalée précédemment et toujours accompagnée de la même variation relative de volume.

La fusion aqueuse du sel intervient vers + 51°C et n'est probablement pas un phénomène simple. Les résultats précédents peuvent être compliqués par l'apparition d'états métastables.

Les mesures de chaleurs spécifiques mettent en évidence ces mêmes transformations et permettent une évaluation approchée des chaleurs latentes. Les résultats de ces mesures feront l'objet d'une publication séparée.

On voit donc que les cristaux de nitrate de cobalt à $6\,H_2O$ sont encore plus riches en transformations polymorphiques que ceux de nitrate de

nickel. Il semble qu'il n'y ait pas un parallélisme complet entre les températures de transition des deux sels, encore moins entre les variations relatives de volume lors de ces transformations.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) J. Jaffray et N. Rodier, *J. Recherches C. N. R. S.*, n° 31, juin 1955, p. 252.

(*Laboratoire de Thermodynamique du C. N. R. S., Clermont-Ferrand.*)

ACOUSTIQUE. — *Propagation atmosphérique à longue portée des signaux acoustiques puissants.* Note de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Les ondes sonores puissantes prennent dans l'atmosphère une courbure d'autant plus grande que leur amplitude est plus grande. On montre que ce phénomène explique une propagation à 400 km environ du bruit des explosions atomiques même en cas de distribution de température et de vents qui paraîtraient contraires.

Dans une Note antérieure [1], nous avons montré que lorsqu'une onde acoustique d'amplitude finie se propage dans l'atmosphère, les trajectoires ou rayons sonores prennent de ce seul fait, c'est-à-dire même en l'absence de vent et à température uniforme, un rayon de courbure R qui est donné par l'expression

$$\frac{1}{R\cos\theta} = \frac{(5-\gamma)(\gamma+1)}{16}\,\frac{1}{c^2}\,\frac{du^2}{dz}. \tag{1}$$

θ est l'angle du rayon sonore avec l'horizontale, $\gamma = 1{,}4$ est le rapport des chaleurs spécifiques dans l'air, c est la vitesse du son à l'altitude z, u enfin est la vitesse de la tranche d'air. L'origine de l'effet réside dans l'augmentation de la vitesse de propagation avec l'amplitude, combiné avec le fait que l'amplitude de la vitesse de l'onde augmente au fur et à mesure que celle-ci atteint des couches d'air, de moins en moins denses en gagnant des altitudes plus élevées.

Pour une onde plane, on peut en effet prendre,

$$u^2 = u_0^2\, e^{(3\gamma-2)\frac{g}{c^2}z} \sim u_0^2\, e^{\frac{z}{8}},$$

g, accélération de la pesanteur, z altitude en kilomètres dans la dernière formule, qui exprime une augmentation de u^2 avec l'altitude aussi rapide que la diminution de densité.

Pour une onde qui ne serait pas plane, u_0 est une fonction de la distance parcourue, la même qu'en atmosphère homogène, et le facteur exponentiel subsiste pour marquer l'effet du milieu devenant moins dense en altitude.

Nous désirons montrer maintenant, en application de ces vues, que l'onde sonore puissante résultant d'une explosion nucléaire trouve grâce à ce phénomène un mode de propagation inattendu lui permettant de se recourber le long de la terre en surmontant les courbures défavorables vers le haut que produirait par exemple une distribution de vent en sens contraire de la propagation. Comme on va le voir, tout repose sur la grande amplitude d'une telle onde : des signaux moins puissants échappent à cette courbure favorable, ne peuvent suivre les mêmes trajectoires, et sont définitivement perdus.

Soit donc une onde qui, à 8 km de distance de sa source, véhiculerait dans l'air pendant 4 s, une énergie totale de 10^{20} ergs (une explosion de 20 KT représente 8.10^{20} ergs au total). On calcule pour cette onde,

à 8 km dans l'air de densité normale une vitesse d'air $u = 250$ cm/s. L'onde de choc d'une bombe de 20 KT donne à l'air une vitesse plus grande à 8 km, mais nous tenons à étaler un peu l'énergie dans le temps. Si cette onde se propage suivant la direction qui monte dans l'angle θ, son amplitude de vitesse d'air à r km vaudra,

$$u = 250 \frac{r}{8} e^{-\frac{r \sin \theta}{16}},$$

r en kilomètres, u en centimètres par seconde.

Prenons $\theta = 45^{\circ}$, $\sin\theta = 0,7$. Pour $r \sin \theta = 64$ km, soit à 90 km de distance environ, la vitesse u atteint la valeur $c/20$, vitesse qui procurerait à l'onde, par la formule (1), un rayon de courbure de l'ordre du rayon de la terre.

Une telle onde a-t-elle pu monter à 64 km d'altitude ? Elle a rencontré auparavant un maximum de température vers 55 km, et une distribution de vent qui, pour la moitié des azimuths possible, l'a déjà rabattue sur la terre, par le phénomène classique de la zone de silence. Mais pour les azimuths où la distribution des vents est contraire (soit sensiblement un secteur horizontal de 180°), l'onde, au contraire pointe davantage vers le haut. Elle y trouve un air plus froid (minimum de température vers 80 km) et des vents différents.

Envisageons l'altitude $r \sin \theta = 80$ km, r voisin de 114 km. Nous calculons par la formule (1) un rayon de courbure qui est 1/3 de celui de la terre, et à 112 km d'altitude, un rayon qui en est le 1/100e. C'est là une courbure relativement énorme. Aucune distribution connue ou vraisemblable de température ou de vent n'est capable de faire mieux que des courbures $1/R$ cinq fois moins grandes. Donc, vers 100-110 km, notre onde a vu sa trajectoire se ramener vers la terre, qu'elle retrouvera sensiblement à 350 ou 400 km de son point d'explosion.

C'est là à notre avis le mode normal de propagation qui assure le retour vers la terre des signaux d'explosions nucléaires, quel que soit l'état de l'atmosphère, à cette distance minimum prévue de l'ordre de 400 km.

Une explosion beaucoup moins puissante n'est pas audible dans ces conditions parce que,

a. son manque d'amplitude ne lui procure pas la courbure correspondante;

b. même si une distribution favorable de température et de vent lui procurait à peu près la même trajectoire, l'augmentation du libre parcours moyen des molécules dans l'air empêche le maintien de longueurs d'ondes trop courtes, la structure fine du vent intervient dans le même sens. Or, plus une explosion est faible, plus son spectre de bruit est proportionnellement riche en fréquences élevées.

Les explosions nucléaires expérimentales qui ont eu lieu ces dernières années se sont chargées de vérifier les vues exposées ici.

(1) Y. Rocard, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1973.

ÉLECTRICITÉ. — *Pouvoir thermoélectrique et libre parcours moyen dans les lames minces de cobalt.* Note (*) de Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La théorie de la variation du pouvoir thermoélectrique absolu Φ de lames métalliques minces en fonction de leur épaisseur ([1]) conduit à la relation

$$(1)\quad \Phi=-\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}$$
$$\times\left\{1+\left(\frac{d\ln l}{d\ln E}\right)_{E=\zeta}\frac{1-\dfrac{3}{4x}(1-e^{-x})+\dfrac{x^3}{8}B(x)-\left(\dfrac{1}{4}-\dfrac{x}{8}+\dfrac{x^2}{8}\right)e^{-x}}{1-\dfrac{3}{8x}(1-e^{-x})+\dfrac{3}{4}\left(x-\dfrac{x^3}{12}\right)B(x)-\left(\dfrac{5}{8}-\dfrac{x-x^2}{16}\right)e^{-x}}\right\}.$$

Nous avons montré dans un précédent article ([2]) que le coefficient

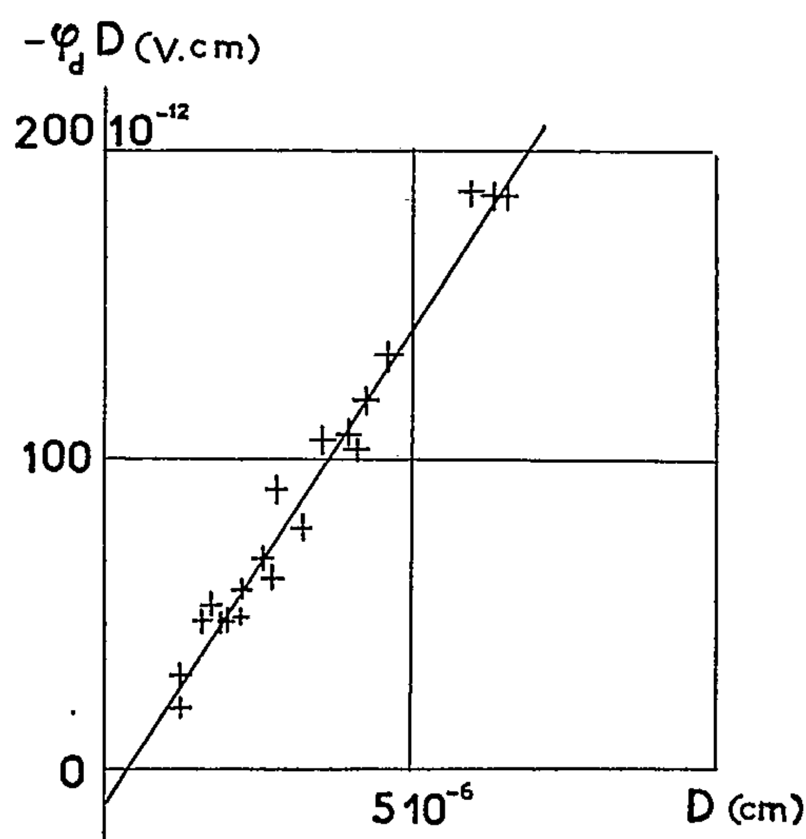


Fig. 1.

de $(d\ln l/d\ln E)_{E=\zeta}$ est égal à α/α_∞; l'équation (1) se ramène donc à

$$(2)\qquad \Phi=-\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}\left[1+\left(\frac{d\ln l}{d\ln E}\right)_{E=\zeta}\frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right],$$

ζ étant l'énergie limite de Fermi;
l étant le libre parcours moyen des charges de conduction, d'énergie E;
α étant le coefficient de température de la conductibilité σ de la lame mince, α_∞ se rapportant au métal massif.

D'après Bloch, le libre parcours moyen l dépend de l'énergie par une relation de la forme $l=$ Cte. E^n avec $n=2$; on en déduit que $(d\ln l/d\ln E)_{E=\zeta}=n$

Si l'on détermine le pouvoir thermoélectrique absolu Φ, on peut chercher à vérifier que l'équation (2) donne bien pour n la valeur 2. Mais l'expé-

rience permet de mesurer, non directement Φ, mais le pouvoir thermoélectrique différentiel φ par rapport à un métal de référence. On a ensuite $\Phi = \varphi - \varphi_0$, φ_0 provenant du métal de référence.

En posant $(1/e)(\pi^2/3)(k^2\mathrm{T}/\zeta) = \mathrm{K}$, on peut écrire

$$(3)\qquad \varphi = \Phi + \varphi_0 = \left[-\mathrm{K}\left(1 + \left[\frac{d\ln l}{d\ln \mathrm{E}}\right]_{\mathrm{E}=\zeta}\right) + \varphi_0\right] + \mathrm{K}\frac{d\ln l}{d\ln \mathrm{E}}\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right),$$

or $-\mathrm{K}(1 + [d\ln l/d\ln \mathrm{E}]_{\mathrm{E}=\zeta})$ représente le pouvoir thermoélectrique absolu Φ_∞ du métal massif, et l'expression entre crochets du second membre représente le pouvoir thermoélectrique différentiel φ_∞ pour le métal massif.

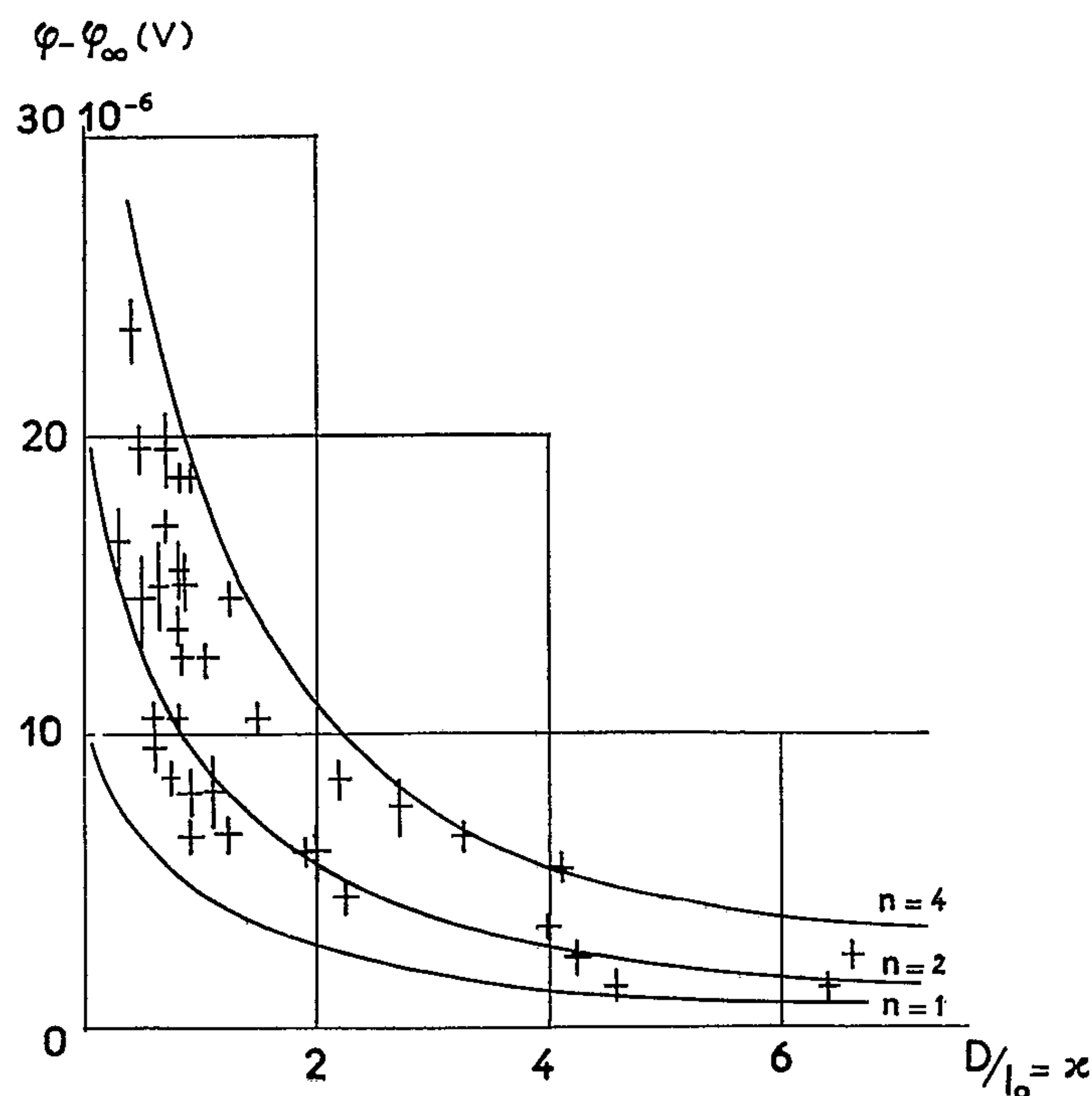


Fig. 2.

Le deuxième terme du second membre représente la perturbation $\Delta\Phi$ due à la faible épaisseur de la couche. Ainsi,

$$(4)\qquad \varphi = \varphi_\infty + \mathrm{K}\frac{d\ln l}{d\ln \mathrm{E}}\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right) = \varphi_\infty + \Delta\Phi.$$

Si $x \gg 1$,

$$1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty} = \frac{3}{8x} \qquad \text{avec} \quad x = \frac{\mathrm{D}}{l_0}.$$

Dans ce cas l'équation (4) peut s'écrire

$$(5)\qquad -\varphi\mathrm{D} = -\varphi_\infty\mathrm{D} - \frac{3}{8}\mathrm{K}\,l_0\left(\frac{d\ln l}{d\ln \mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta}.$$

La courbe $-\varphi\mathrm{D} = f(\mathrm{D})$ est donc une droite dont la pente représente,

au signe près, le pouvoir thermoélectrique différentiel φ_∞ du métal massif par rapport au métal de référence, et dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer

$$\left(\frac{d \ln l}{d \ln \mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta} = n.$$

J'ai étudié des lames minces de cobalt, le métal de référence étant l'argent.

La figure 1 représente la droite que j'ai obtenue expérimentalement à la température 150°C pour des lames d'épaisseurs supérieures à 150 Å. Sa pente donne $\varphi_\infty = -30{,}5 \pm 0{,}5\ \mu\mathrm{V}/{}^\circ\mathrm{C}$; l'ordonnée à l'origine est $(-12 \pm 2).10^{-12}$.

En admettant pour le cobalt une valence de 1,6 et $m^*/m = 14$ (3), on obtient pour l'énergie de Fermi $\zeta = 0{,}70$ eV, et pour K la valeur 14.10^{-6} V à T = 423°K.

En prenant pour l_0 la valeur déjà obtenue (2) de 100 Å on en déduit pour $(d \ln l / d \ln \mathrm{E})$ la valeur 2,3 avec une erreur de 0,5 environ.

On peut représenter les résultats d'une autre façon. De l'équation (4) on déduit

$$(5) \qquad \Delta\Phi = \Delta\varphi = \varphi - \varphi_\infty = \mathrm{K}n\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right).$$

La figure 2 représente $\Delta\varphi$ en fonction de D/l_0.

On y trouve les courbes théoriques $\Delta\varphi$ calculées pour $n = 1$, 2 et 4 avec $\mathrm{K} = 14.10^{-6}$ V, les valeurs de α/α_∞ étant extraites du tableau I de ma publication précédente; la figure montre aussi, représentées par des croix, les valeurs expérimentales de $\Delta\varphi$, déterminées en prenant pour φ_∞ la pente donnée par la figure 1 (soit $-30{,}5\ \mu\mathrm{V}/{}^\circ\mathrm{C}$) et pour l_0 la valeur 100 Å.

On a pu porter sur la figure 2 les résultats expérimentaux concernant des lames d'épaisseur inférieure à 150 Å ($x < 1{,}5$), qui, à cause de cette faible valeur, ne pouvaient pas être représentés sur la figure 1.

On voit que pour toutes les lames étudiées les points expérimentaux se placent entre les valeurs 1 et 4 de n.

Pour ces lames (d'épaisseur comprise entre 30 et 660 Å) l'expérience est donc en accord convenable avec la théorie de Justi, Kohler et Lautz.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) JUSTI, KOHLER et LAUTZ, *Z. Nat. Forsch.*, A, 6, 1951, p. 456 et 544.

(2) F. SAVORNIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2458.

(3) CH. KITTEL, *Introduction à la Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1958.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude des conditions superficielles au cours d'une diffusion d'impureté dans le silicium.* Note (*) de M. **Georges Feuillade**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Après la définition des variables physiques et de la « condition aux limites » qui régissent la diffusion, l'étude montre que les impuretés diffusantes se répartissent en trois groupes suivant la nature des réactions physicochimiques qu'elles provoquent à la surface du silicium.

La connaissance complète du problème de diffusion ([1]) suppose la définition préalable des variables physiques et la recherche de la « condition aux limites » à partir des données empiriques.

1. Définition et contrôle des variables physiques. — L'état thermodynamique du système diffusant est défini essentiellement par la température T_{Si} du silicium et la tension de vapeur de l'impureté à son point d'émission, p_e. Dans tout système qui ne reproduit pas cette condition, l'état stationnaire d'écoulement compatible avec la fixation des paramètres non thermodynamiques et de T_{Si} imposerait une valeur $p_{Si} \neq p_e$, non contrôlable extérieurement ([3]).

1° *Détermination de la tension de vapeur* p_{Si}. — Les conditions d'existence sont :

— la stabilité de l'impureté, sous forme condensée, de la température ordinaire à la température de vaporisation;

— la stabilité de sa vapeur, en présence du gaz porteur, dans toute la région comprise entre le point d'émission et le silicium. Cela implique, en particulier, l'absence de points froids relativement à la source d'évaporation. Cette condition est d'autant plus nécessaire que la tension de vapeur p_e est plus élevée et susceptible de créer des sursaturations $p_e/p_{Si,\,saturante}$ plus fortes (théorie de Volmer). p_{Si} peut être calculé connaissant la perte de poids de l'impureté et le débit du gaz porteur, mais on peut admettre, *a priori*, pour les débits ordinaires (1 l/mn) : $p_{Si} \neq p_{e,\,saturante}$; pour les courants très rapides, la loi de Hertz-Knüdsen fournirait une approximation.

Pratiquement, la liste des substances utilisables se réduit aux espèces chimiques stables à la température T_{Si} maximale (1300° C). Ce sont, en fait, les corps purs (Ga, Al) et les oxydes (B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3) en atmosphère neutre (argon) ([4]).

Par contre, les acides ou sels (PO_4H_3, BO_3H_3) et les sous-oxydes volatils obtenus en atmosphère réductrice (Ga_2O) ([5]) ne donnent aucun résultat reproductible.

2° *Définition d'un programme thermique.* — Les procédés actuels de diffusion ([2]) comportent, en général, une phase de prédiffusion suivie d'un recuit oxydant. Nous admettrons que la diffusion se déroule à C_S constant.

Dans le cas d'un programme comportant deux périodes de durée t_1 et t_2 à T_1 et T_2, la méthode des intégrales de Fourier [6] conduit à la formule

$$C(x, t_1+t_2) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_2 t_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_S\, erfc\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{D_1 t_1}}\right) \exp\left[-\frac{(\alpha-x)^2}{4D_2 t_2}\right] d\alpha$$

qui s'écrit encore

$$C(x, t_1+t_2) = C_S\, erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1(t_1+t'_2)}}\right) \qquad \text{avec} \quad t'_2 = \frac{D_2}{D_1} t_2.$$

Une telle opération est donc équivalente à une diffusion isotherme à T_1 pendant la durée $(t_1 + t'_2)$ au lieu de $(t_1 + t_2)$.

En généralisant au cas d'une fonction $D \equiv D(t)$, on obtient

$$C(x, t) = C_S\, erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t'}}\right),$$

où

$$D_0 = D(0) \qquad \text{et} \qquad t' = \frac{1}{D_0}\int_0^t D(t)\, dt.$$

En particulier, pour $D(t) = D(0)(1 + a \sin \omega t)$, $t' = t + (a/\omega)(\cos \omega t - 1) \to t'$, pour t suffisamment grand. Les oscillations thermiques de faible amplitude n'influent donc pas appréciablement sur l'avancement de la diffusion.

2. Étude de la « condition aux limites ». — L'analyse des courbes : profondeur inversée ε en fonction de la durée de diffusion t, permet, dans les cas simples, de déterminer cette condition. Soit $C(x, t)$ la concentration au point x, au temps t; nous admettrons que $C(x, t) = C_b$ arbitraire, pour tout point (x, t) tel que $X(x, t) = K$. C'est le cas d'une diffusion dans un cristal dont la concentration d'origine est C_b et dont la jonction se déplace suivant la loi $X(\varepsilon, t) = K(C_b)$. Utilisons les nouvelles variables X, t au lieu de x, t : $C(x, t) \equiv \Gamma(X, t)$, $x = u(X, t)$. A toute valeur K de X correspond une valeur C_b de $\Gamma(X, t)$ et réciproquement; il en résulte que $\Gamma(X, t)$ ne dépend pas explicitement de t, d'où $\partial\Gamma/\partial t = 0$. L'équation de Fick :

$$\text{(I)} \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

exprimée en X, n'a de sens que pour

$$\text{(II)} \qquad \frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial X} - D\frac{\partial^2 u}{\partial X^2}\left(\frac{\partial u}{\partial X}\right)^{-1} = F(X),$$

Les réseaux de courbes (ε, t) expérimentales obéissent en général à l'équation

$$\text{(III)} \qquad \varepsilon = K(C_b)\sqrt{t},$$

qui est solution de (II) :

$$C(x, t) = C_b\left[erfc\left(\frac{K(C_b)}{2\sqrt{D}}\right)\right]^{-1} erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

On retrouve donc le cas d'une diffusion à C_S constant. On montrerait d'ailleurs que (III) est la seule solution de la forme $\varepsilon = K(C_0) f(t)$, et tout autre résultat expérimental de cette forme ne peut s'interpréter qu'en admettant une équation de diffusion plus complexe :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \left[f(t) \frac{df}{dt} \right]^{-1} \frac{\partial C}{\partial t}.$$

3. RELATION ENTRE VARIABLES THERMODYNAMIQUES ET « CONDITION AUX LIMITES ». CONCLUSION. — L'invariance de C_S dans le temps (jusqu'à 64 h), démontre l'existence, à la surface du silicium, d'une source d'impureté quasi infinie formée par réaction chimique ou alliage et dont la composition peut dépendre des conditions de prédiffusion (T_p, t_p, p_{Si}) et de la température de recuit T_r.

1° Un premier groupe d'impuretés (bore, phosphore) fournit des C_S qui dépendent simultanément des quatre facteurs.

2° Les prédiffusions de vapeurs métalliques (Ga) ou les prémétallisations (Ga, Al), suivies d'un recuit oxydant, déterminent des C_S qui dépendent uniquement de T_r, caractère dû, sans doute, à l'apparition d'un alliage liquide superficiel.

3° Les prédiffusions de P, Ga, Al, suivies d'un recuit neutre n'obéissent à aucune loi simple : évaporation non contrôlable durant le recuit.

L'étude de la « condition aux limites » dans un domaine (T, p) permet donc d'éclaircir certains aspects du mécanisme des réactions superficielles entre Si et les impuretés.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) SMITS, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, juin 1958, p. 1049.
(2) FROSH et DERIK, *J. Electrochem. Soc.*, 104, septembre 1957, p. 547.
(3) DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible Processes*, p. 79.
(4) GMELIN'S *Handbuch der anorganischen Chemie* (Monographies correspondantes).
(5) FROSH et DERIK, *J. Electrochem. Soc.*, 105, n° 12, p. 695.
(6) JOST, *Diffusion in solids, liquids and gases*, p. 33.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Département « Physique, Chimie, Métallurgie ».)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la mesure de durée de vie des porteurs minoritaires par l'effet photovoltaïque à la surface.* Note (*) de M. **Peter Gosar**, présentée par M. Gaston Dupouy.

E. O. Johnson [1] a présenté récemment une méthode de mesure de durée de vie des porteurs minoritaires, fondée sur la diminution en fonction du temps de l'effet photovoltaïque à la surface du semi-conducteur soumis à une illumination par éclairs. Si le taux d'injection est faible, la tension photovoltaïque est proportionnelle à la concentration des porteurs minoritaires injectés près de la surface.

La méthode de Johnson est plus sensible à la longueur d'onde de la lumière appliquée que celle de D. T. Stevenson et R. J. Keyes [2] (déclin de la photoconductivité). Dans cette dernière, la longueur d'onde a une influence sur la vitesse de décroissance du signal, seulement par l'intermédiaire de la recombinaison à la surface et aux contacts. La recombinaison en surface cause une rapide diminution de la concentration des porteurs minoritaires qui sont créés dans une couche mince sous la surface éclairée par la lumière de courte longueur d'onde. Le signal de photoconductivité obtenu avec une lumière non filtrée montre alors, au début, une rapide décroissance, suivi d'une décroissance exponentielle normale [3].

La partie de rapide décroissance du signal est beaucoup plus prononcée dans la méthode de l'effet photovoltaïque à la surface, et l'on montrera dans cette Note qu'elle existe même en l'absence de recombinaison en surface.

Pour rechercher la cause du déclin initial rapide du signal, on calculera théoriquement la concentration des porteurs minoritaires près de la surface. Ce calcul est tout particulièrement intéressant dans le cas d'un semi-conducteur semi-infini, dont la surface libre est éclairée. Dans ce cas en effet, on peut mettre le résultat sous une forme analytique concise et éviter la sommation des séries; d'autre part, ce cas est important, parce qu'il est réalisé dans les mesures de durée de vie sur des échantillons ayant de grandes dimensions par rapport à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Le cas considéré est monodimensionnel. Supposons le semi-conducteur de type *n*. On obtient la concentration des trous près de la surface en résolvant l'équation de diffusion

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} - y(x,t) = \frac{\partial y(x,t)}{\partial t} - I_g(x,t), \tag{1}$$

où x est la distance de la surface du semi-conducteur au point courant, mesurée en unités de longueur de diffusion L_p, et t le temps, mesuré en unités de durée de vie τ; $y(x, t)$ est le nombre de trous en excès par unité

de volume L_p^3 et $I_g(x, t)$ la génération des porteurs minoritaires dans le semi-conducteur éclairé par unité de volume L_p^3 et de temps τ.

Pour un éclairage instantané par la lumière monochromatique, on pose $I_g(x, t) = I_0 k \delta(t) \exp(-kx)$, où I_0 est le nombre total des paires électron-trou, créées par la lumière par unité de surface L_p^2. $\delta(t)$ est la fonction de Dirac et $k = \alpha L_p$, où α est le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ.

La solution de l'équation (1) doit satisfaire la condition suivante à la limite $x = 0$:

$$\frac{\partial y(0, t)}{\partial x} = S y(0, t), \tag{2}$$

où S est la vitesse de recombinaison en surface, mesurée en unités de vitesse de diffusion $v_d = L_p/\tau$.

Pour résoudre l'équation (1), en tenant compte de la condition (2), on se sert d'une transformation de Fourier généralisée (4) avec le noyau :

$$K(\alpha, \beta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{S \sin(\alpha\beta) + \alpha \cos(\alpha\beta)}{\sqrt{S^2 + \alpha^2}}. \tag{3}$$

On multiplie (1) par $K(\alpha, x)$ et l'on intègre par rapport à x entre 0 et ∞. En appliquant les procédés usuels dans le calcul symbolique, on déduit une équation différentielle pour la transformation $Y(\alpha, t) = \int_0^\infty K(\alpha, x) y(x, t)\, dx$. La solution de cette équation est

$$Y(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} I_0 k (k + S) \frac{\alpha}{(k^2 + \alpha^2)\sqrt{S^2 + \alpha^2}} \exp[-(1 + \alpha^2)t]. \tag{4}$$

La concentration des porteurs minoritaires en excès près de la surface est alors donnée par la formule suivante :

$$y(0, t) = I_0 k \exp(-t) \frac{1}{S - k} \{ S F(S^2 t) - k F(k^2 t) \}, \tag{5}$$

où $F(x) = \exp(x)\, ergc(\sqrt{x})$.

V. E. Lashkarev, E. I. Rashba, V. A. Romanov et Z. A. Demidenko [5] étudiant l'effet photomagnétoélectrique, ont abouti, par une voie différente, à la même formule (5).

C'est seulement si la recombinaison en surface est nulle, et si, en même temps, la longueur d'onde de la lumière appliquée est assez grande pour que la génération des paires électron-trou dans le semi-conducteur soit uniforme ($k = 0$), que le déclin de la concentration des porteurs minoritaires en excès près de la surface est exponentiel, et donne la durée de vie τ.

Pour S et k donnés, le déclin n'est plus exponentiel, mais il est plus rapide. Si l'on ne tient pas compte du facteur de proportionnalité, on constate une symétrie dans la formule (5) entre S et k. La recombinaison en surface a la même influence sur la forme du signal que la constante

d'absorption. T. S. Moss (6) a mis en évidence une symétrie analogue pour l'effet photovoltaïque à la surface, quand le semi-conducteur est éclairé par la lumière continue.

La grandeur du signal, pour le même I_0, est proportionnelle à α. Si l'on mesure le déclin de la tension photovoltaïque avec la lumière blanche, le début de la courbe est déterminé par la lumière de courte longueur d'onde (α grand). On observe alors un déclin très rapide dans cette partie de la courbe. Pour t assez grand, le signal est déterminé par la lumière de plus grande longueur d'onde (α petit), et, la courbe tend vers la forme exponentielle $\exp(-t)$. Ces faits sont observés quelle que soit la vitesse de recombinaison en surface.

Pour une absorption très forte de la lumière ($k = \infty$) et $S = 0$ on déduit de (5) : $y(0, t) = \exp(-t)/\sqrt{t}$.

Nous avons démontré qualitativement, en utilisant des filtres pour obtenir la lumière monochromatique, l'accord entre le calcul précédent et l'expérience.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) E. O. JOHNSON, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 11, 1957, p. 1349.

(2) D. T. STEVENSON et R. J. KEYES, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 2, 1955, p. 190.

(3) R. L. WATTERS et G. W. LUDWIG, *J. Appl. Phys.*, 27, n° 5, 1956, p. 489.

(4) R. V. CHURCHILL, *Operational Mathematics*, 2e éd., Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1958, p. 228.

(5) V. E. LASHKAREV, E. I. RASHBA, V. A. ROMANOV et Z. A. DEMIDENKO, *Zh. Tekh. Fiz.*, 28, n° 9, 1958, p. 1853.

(6) T. S. MOSS, *J. Electronics*, 1re série, 1, n° 2, 1955, p. 126.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation d'une impulsion électromagnétique dans un milieu dont l'angle de pertes diélectriques dépend peu de la fréquence.* Note de M. **Maurice Cotte**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'hypothèse de pertes diélectriques associées à une permittivité complexe indépendante de la fréquence

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \tag{1}$$

avec ε' et ε'' constants présente de sérieuses difficultés lorsqu'on veut étudier la propagation d'une impulsion.

Notons d'abord que, pour qu'à un champ électrique réel corresponde une induction électrique réelle, on doit écrire au lieu de (1)

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \frac{\omega}{|\omega|}, \tag{2}$$

ω étant la pulsation. Or, il n'y a pas de fonction analytique de la variable $p = j\omega$ qui soit réelle pour p réel et se réduise sur l'axe imaginaire aux expressions (1) et (2). L'utilisation du calcul symbolique est donc interdite.

La représentation de l'onde provenant d'une impulsion par une intégrale de Fourier reste possible, mais conduit à une absurdité. En effet, une onde plane monochromatique normale à l'axe des x, se propageant dans un milieu dont la permittivité est ε, et la perméabilité μ est égale à celle du vide, sera représentée par

$$e^{j\omega t - \Gamma x}, \quad \text{avec} \quad \Gamma = j\omega\sqrt{\varepsilon\mu}.$$

En supposant petit l'angle de pertes

$$\varphi = \text{Arctg}\,\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

la vitesse de phase est

$$u \simeq (\varepsilon'\mu)^{-\frac{1}{2}} \tag{3}$$

et il vient

$$\Gamma \simeq \frac{j\omega}{u} + a|\omega|$$

en posant

$$a = \frac{\varphi}{2u}. \tag{4}$$

Dans ces conditions, une onde, qui en $x = 0$ a la forme d'une impulsion infiniment déliée, représentée par la fonction de Dirac $\delta(t)$, sera définie

au point d'abscisse $x > 0$ au temps t par

$$v(x, t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t - \Gamma x}\, d\omega = g(t - t_1),$$

avec

(5) $$t_1 = \frac{x}{u}$$

et

(6) $$g(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax|\omega| + j\omega t}\, d\omega = \frac{ax}{\pi[(ax)^2 + t^2]}.$$

Comme $g(t)$ n'est pas nul pour $t < 0$, l'onde d'impulsion se manifesterait au point x avant l'instant de son émission en $x = 0$, et *a fortiori*, avant l'instant

$$t_0 = x\sqrt{\varepsilon_0 \mu},$$

où elle arriverait si le diélectrique était remplacé par le vide, de permittivité $\varepsilon_0 < \varepsilon'$.

On évite cette absurdité en regardant (2) comme une représentation *approchée* de ε. Si l'approximation est physiquement valable, la fonction exacte $v(x, t)$ doit s'écarter peu de $g(t - t_1)$, tout en étant nulle pour $t < t_0$. *Ces conditions sont compatibles* si ax est petit devant $(t_1 - t_0)$, c'est-à-dire si l'on a

$$\varphi \ll 2\left[1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon'}}\right].$$

Il peut paraître paradoxal de voir le signal arriver avant l'instant t_1. Mais les pertes diélectriques ne sont qu'une des manifestations de la polarisation diélectrique, qui fait que la valeur correcte de ε' décroît avec la fréquence. Il est ainsi concevable que le signal commence à être reçu dès l'instant t_0. C'est aussi ce que nous avons trouvé (1), en admettant pour ε la représentation phénoménologique de Debye :

(9) $$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}.$$

En ce qui concerne l'emploi d'une intégrale de Fourier portant sur une fonction non analytique, notre calcul ressemble à celui de K. Küpfmüller (2) sur les transitoires dans les filtres. Par sa simplicité, qui le rend facilement utilisable, et sa précision médiocre, notre résultat se compare aux siens, dont nous avons discuté la validité sur l'exemple d'un guide d'ondes (3).

R. Cazenave et J. Lorrin (4) ont représenté $v(x, t)$ par la fonction $2g(t - t_1)$, en supprimant tout ce qui correspond à $t < t_1$. Cela paraît illogique, car, du moment qu'on regarde (2) comme une approximation valable, il n'est pas permis d'accepter de gros écarts entre $v(x, t)$ et $g(t - t_1)$.

Les résultats relatifs à une onde plane s'appliquent à la propagation de l'onde principale dans un câble coaxial. Dans un tel câble, l'étalement d'une impulsion est, en première approximation, la somme des étalements produits respectivement par la conductivité finie du métal et par les pertes diélectriques. Pour l'étalement dû aux pertes, nous trouvons dans l'hypothèse (2) une valeur double de celle donnée par J. Lorrin (4); il croît comme la distance x, alors que, dans l'hypothèse (9), nous avons montré (1) qu'il croît comme $\sqrt{x}$. Comme ni (2), ni (9) ne représentent exactement les faits, mais sont erronés en sens inverse, il se pourrait que l'expérience donnât une loi de croissance intermédiaire.

(1) M. Cotte, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1324.
(2) K. Küpfmüller, *Elektr. Nachr. Techn.*, 1, 1924, p. 141 et 5, 1928, p. 18.
(3) M. Cotte, *Annales des Télécommunications*, 1, nos 3, 4, mars-avril 1946.
(4) R. Cazenave, *Câbles et Transmissions*, 5e année, 1951, p. 279-314; J. Lorrin, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 7e série, 8, octobre 1958, p. 651-662; M. Cotte, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 7e série, 9, avril 1959, p. 229-230.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Réalisation d'un filtre électrostatique de vitesses. Utilisation en microdiffraction électronique.* Note (*) de M. **René Beaufils**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La nécessité d'obtenir des diagrammes de diffraction électronique d'alliages métalliques exempts du fond de diffusion inélastique nous a conduit à étudier un filtre électrostatique de vitesses. L'appareil que nous avons réalisé permet d'éliminer commodément du faisceau tous les électrons qui ont subi des pertes d'énergie supérieures à 4 eV.

L'interprétation quantitative des diagrammes de diffraction électronique est rendue très difficile par la présence, dans le faisceau diffracté, d'électrons diffusés inélastiquement par l'objet. Le diagramme se trouve ainsi voilé par un « fond de diffusion inélastique » particulièrement intense au voisinage du centre, au point de devenir pratiquement inutilisable si son intérêt principal réside dans la présence de spots ou de trainées de faible intensité proches du spot central. C'est le cas notamment de l'étude par microdiffraction électronique de certains alliages métalliques amincis (1); pour remédier à cet inconvénient, nous avons entrepris l'étude d'un filtre de vitesses électrostatique à grille. Nous décrivons ici l'appareil que nous avons réalisé et présentons les premiers résultats obtenus.

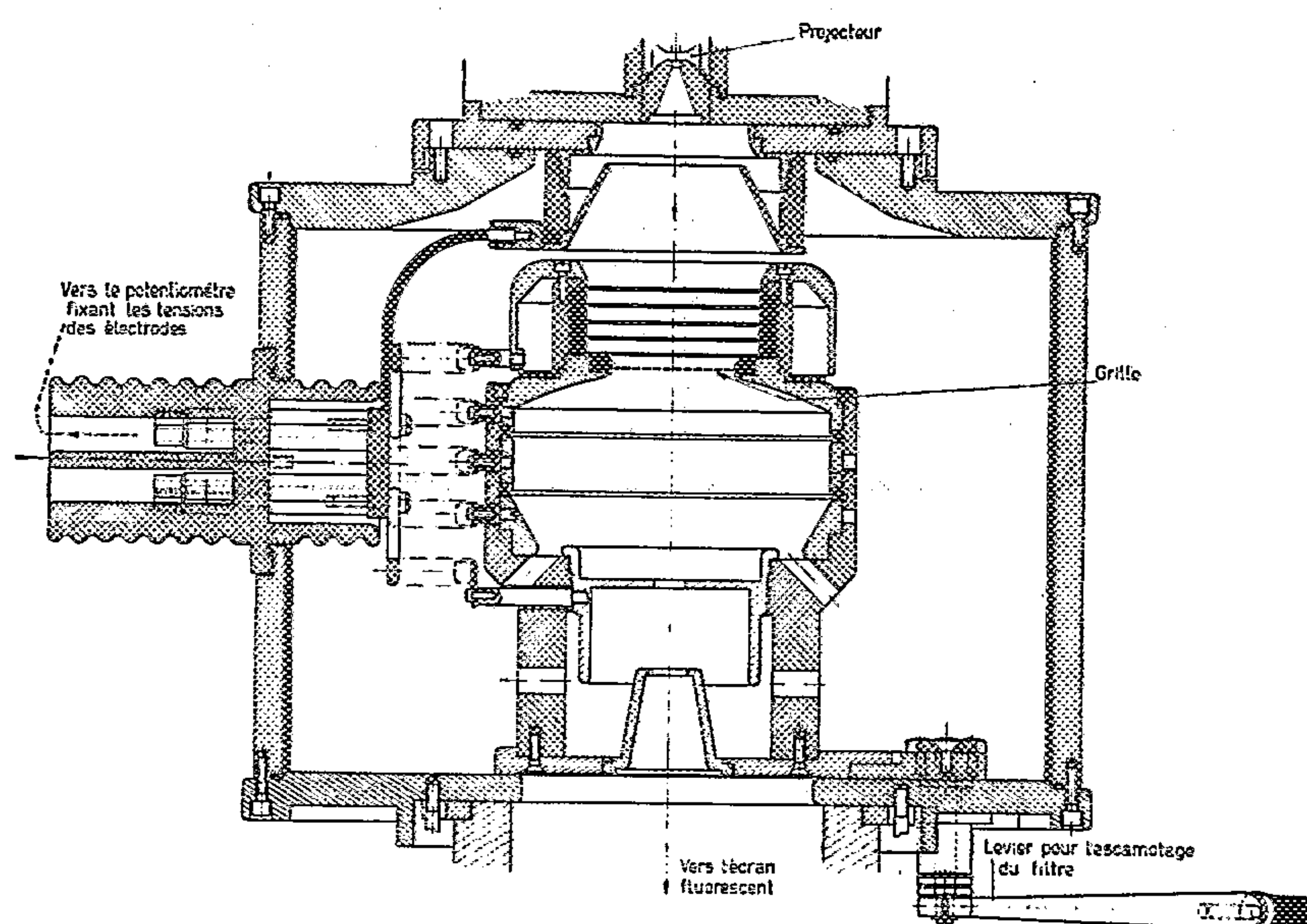


Fig. 1.

Dans un microscope électronique, pour éliminer du faisceau les électrons qui ont perdu de l'énergie lors de leur interaction avec l'échantillon observé, il suffit en principe de former sur son trajet une barrière de potentiel telle que les électrons diffusés élastiquement soient les seuls

à pouvoir la franchir. Suivant un principe déjà utilisé par Bœrsch [2], nous avons réalisé cette barrière au moyen d'une grille métallique portée à un potentiel voisin de celui de la cathode.

En vue de réduire l'importance relative des aberrations propres à la grille, le filtre est intercalé entre le projecteur et la chambre d'observation du microscope électronique [3]. Une enceinte de fer doux doublée intérieurement de mu-métal soustrait les électrons très lents dans cette partie du faisceau, à l'influence des champs magnétiques extérieurs. L'ensemble du filtre peut être escamoté sous vide, ce qui permet l'observation de la préparation ou de son diagramme à la manière usuelle.

Il est essentiel, pour que le filtrage ait une efficacité identique en un point quelconque du champ, que les électrons qui n'ont subi aucune perte d'énergie abordent normalement les surfaces équipotentielles proches

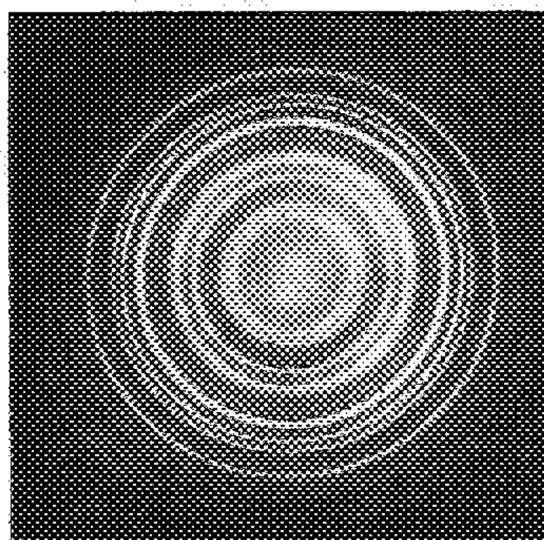


Fig. 2.

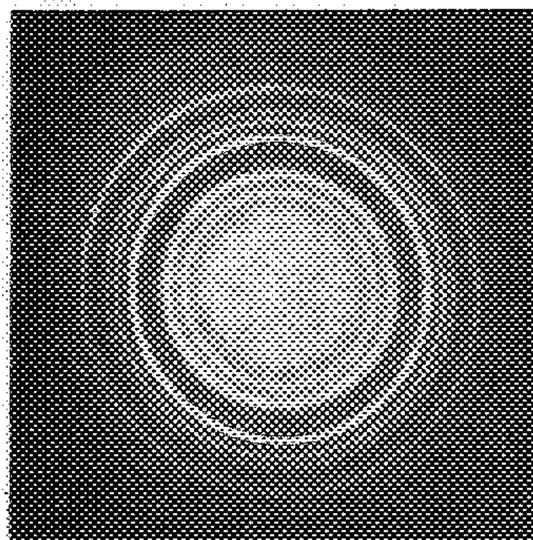


Fig. 3.

de la grille. Le rôle des électrodes constituant la partie supérieure du filtre (*fig.* 1) est précisément de réaliser cette condition; les potentiels de ces électrodes et de celles qui constituent la partie inférieure dufiltre sont fixés par un potentiomètre alimenté par le générateur haute tension du microscope électronique.

La partie supérieure du filtre peut être considérée comme une lentille à immersion dont la grille joue le rôle de cathode; les électrons du faisceau, qui proviennent d'un enjambement (cross-over) situé au voisinage immédiat du foyer image du projecteur, « remontent » le champ de cette lentille à immersion; ils atteindront normalement les surfaces équipotentielles immédiatement voisines du plan de la grille si le « cross-over » de cette lentille à immersion coïncide avec celui du projecteur.

Les réglages de l'objectif et de la lentille intermédiaire permettent d'amener l'image ou le diagramme de diffraction à se former sur le plan de la grille. Le système électrostatique de la partie inférieure du filtre constitue une seconde lentille à immersion qui reprend cette image nettoyée de son fond continu, et la projette sur l'écran avec un grandissement égal à 2, à la manière d'un transformateur d'image. La figure 1

représente une coupe de l'ensemble du filtre. La grille que nous utilisons a un pas de 25 μ, les barreaux ayant une section carrée de 5 μ de côté.

Un calcul préliminaire, complété par une étude expérimentale systématique nous a permis d'obtenir une bonne reproduction d'une zone de la grille ayant 30 mm de diamètre, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à une grille sphérique.

Le calcul montre également que pour une tension accélératrice de 50 kV et dans le cas où la grille est directement reliée à la cathode, le potentiel au centre des trous de la grille est $\delta\varphi + 4$ V si l'on choisit pour origine des potentiels celui de l'espace vide au contact de la cathode; $\delta\varphi$ est la différence de potentiel de contact entre le métal de la grille et le tungstène de la cathode, soit environ + 0,4 V pour une grille en cuivre, — 0,5 V pour une grille en nickel. Le terme $\delta\varphi$ n'intervient évidemment pas dans la précision du filtrage et n'influe que sur le choix du potentiel à appliquer à la grille; la précision du filtrage (4 V actuellement) peut être améliorée par le choix d'une grille à pas plus fin.

Les figures 2 et 3 donnent un exemple de l'efficacité du filtre. Elles reproduisent respectivement le diagramme de diffraction, avec et sans filtre, d'un film vaporisé d'une épaisseur de 140 mμ.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) R. Castaing, *Colloque C. N. R. S.*, Toulouse, 1955, p. 117; *Revue Universelle des Mines*, 12, n° 10, 1956; R. Castaing et G. Lenoir, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 972.

(2) H. Boersch, *Optik*, 7, 1949, p. 436.

(3) Nous utilisons pour ce travail un banc d'optique électronique d'un type classique, monté en microscope-diffractographe électronique (Ch. Fert, *Proc. Int. Conf. on Electron Microscopy*, London, 1954).

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de l'exciton dans l'acénaphtène à 20° K.* Note de MM. **Henri Poulet** et **Adnan Zmerli**, transmise par M. Auguste Rousset.

Étude du spectre d'absorption de cristaux d'acénaphtène parallèles au plan de clivage σ_{ac} à 20° K. Les bandes polarisées observées à 30 547 cm^{-1} dans le spectre *c*, et à 30 508 et 30 680 cm^{-1} dans le spectre *a*, sont attribuées aux niveaux excitoniques. La première transition S—S de la molécule d'acénaphtène est polarisée suivant l'axe court du noyau naphtalénique.

1. Nous présentons dans cette Note les mesures du spectre d'absorption en lumière polarisée de l'acénaphtène cristallisé à 20° K et leur interprétation à l'aide de la théorie de l'exciton dans les cristaux moléculaires [1].

Les cristaux sont orthorhombiques. Le groupe infini est C_{2v}^{2}, il y a quatre molécules dans les mailles groupées en deux familles.

Le dénombrement des niveaux excitoniques de vecteur d'onde égal à zéro et leur classement en type de symétrie dans le groupe des opérations de recouvrement de la maille, s'effectue par les méthodes de la théorie des groupes [2]. La molécule libre a la symétrie C_{2v}; dans le cristal elle ne possède plus que la symétrie C_s. Les prévisions correspondant aux deux possibilités : état excité moléculaire de symétrie A_1 (correspondant à une transition $0' \leftarrow 0''$ polarisée suivant l'axe court du noyau naphtalénique) et, état excité moléculaire de symétrie B_2 (polarisation suivant l'axe long) sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I.

Molécule libre C_{2v}.		Site C_s.		Maille C_{2v}^{2}.	Moment de transition (*).
B_2	→	A''	↗	$2A_2$	Interdit
			↘	$2B_2$	r_b
A_1	→	A'	↗	$2A_1$	r_c
			↘	$2B_1$	r_a

(*) *c*, direction de l'axe binaire de la maille; r_a, r_b, r_c, composantes de l'opérateur moment de transition sur les axes cristallographiques.

2. *Résultats expérimentaux.* — A. L'acénaphtène fondu cristallise entre deux lames de silice suivant un plan parallèle au plan (010) : σ_{ac} qui est le plan de clivage parfait. Des lames d'épaisseur *e* allant de 100 à 2 μ ont été étudiées.

B. Les spectres présentent un aspect assez inhabituel :

a. l'absorption présente une montée brusque suivie d'une complète opacité;

b. précédant cette région, on observe une zone présentant un fort fond continu sur lequel les bandes peuvent être mesurées avec une précision de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Seule la région 30 000-31 000 cm^{-1} a pu être étudiée du fait de la forte absorption. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

ν_{obs} (cm^{-1}).	Direction de polarisation *a*.	*c*.	Attribution.	Remarques.
29 545.......	m	m	$O' \leftarrow O''$ T-S	Observable avec $e > 50\ \mu$
30 547.......	-	m	*Exciton Famille* I	» » $e > 50\ \mu$
30 608 ± 4...	f	-	» » I	Observable seulement avec $e = 56\ \mu$
30 634 ± 5...	-	f	30 547 + 87 (ν_{ex})	-
30 668 ± 5...	f?	f	30 547 + 121 (ν_{ex})	-
30 680.......	F	-	*Exciton Famille* II	Bande assez large ($\Delta\nu_0 = 15\ \text{cm}^{-1}$)
30 737 ± 5...	-	f	30 540 + 200 (ν_{int})	200 cm^{-1} correspondrait à $A_1 = 227\ \text{cm}^{-1}$ de l'état fondamental S_0 (3)
30 836.......	?	tf	*Exciton Famille* II	326 correspondrait à $A_1 = 418$ de S_0 (3)
30 879.......	F (*a*)	tf (*b*)	*a*. 30 680 + 200 (ν_{int}) *b*. 30 547 + 326 (ν_{int})	- -
30 917.......	tf	-	-	Dans ce domaine, l'absorption est plus prononcée suivant *c* que suivant *a*
30 946.......	tf	-	-	-
31 006.......	m	-	30 680 + 326 (ν_{int})	-
31 036.......	f	-	-	-
31 140.......	m	-	30 680 + 460 (ν_{int})	460 cm^{-1} correspondrait à $A_1 = 543\ \text{cm}^{-1}$ de S_0 (3)

F, forte; m, moyenne; f, faible.

3. Ces résultats conduisent à la conclusion que le moment de transition est dirigé suivant l'axe court du noyau naphtalénique de la molécule d'acénaphtène, conformément aux prévisions du tableau I.

Pour obtenir une meilleure précision dans l'attribution, le calcul des niveaux d'énergie de l'exciton a été effectué en utilisant la méthode des perturbations au premier ordre, dans l'approximation où le potentiel intermoléculaire est l'interaction dipôle-dipôle (4). La séparation des niveaux dépend de deux paramètres D_I-D_{II} et M, D_I et D_{II} représentent le déplacement cristallin pour chacune des deux familles de la maille (5) et M l'intensité du moment de transition. Ces paramètres ont été ajustés de façon à rendre compte, le mieux possible, du spectre observé; en prenant $M^2 = 0{,}05$ Å et $D_I\text{-}D_{II} = 140\ \text{cm}^{-1}$, on obtient les valeurs 30 547 et 30 840 cm^{-1} pour les niveaux de l'exciton donnant lieu à des

transitions polarisées suivant *c*, et 30 608 et 30 683 cm^{-1} pour les niveaux de l'exciton donnant lieu à des transitions polarisées suivant *a*. Les intensités relatives de ces bandes sont qualitativement en accord avec les prévisions qu'on peut faire d'après l'orientation des molécules dans la maille, s'il n'y a pas de perturbations importantes dues à des niveaux électroniques supérieurs. Le détail des calculs sera publié ultérieurement.

Enfin, la raie fine non polarisée, observée à 29 545 cm^{-1}, dans le cas des cristaux épais ($e < 50\ \mu$), semble bien être homologue aux raies observées dans les mêmes conditions pour le naphtalène ([7]) (29 945 cm^{-1}) et l'octodeutéronaphtalène ([8]) (30 045 cm^{-1}), et attribuées à une transition T—S.

(1) A. S. Davydov, *Zhur. Eksp. Théor. Fiz*, 18, 1948, p. 210.
(2) Winston, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 156.
(3) J. P. Mathieu, M. Ecollan et J. F. Ecollan, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 250.
(4) D. P. Craig et P. C. Hobbins, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 539, 2302 et 2309.
(5) A ce sujet, une suggestion récente de Pesteil et Ciais ([6]), admettant des valeurs distinctes du déplacement cristallin D, pour les molécules homologues dans la maille, ne paraît pas devoir être retenue, car elle conduit à une multiplication des niveaux incompatible avec les prévisions de la théorie des groupes.
(6) P. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795.
(7) M. Kasha et R. V. Nauman, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 516.
(8) A. Zmerli et H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 654.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne et Laboratoire A. Cotton*, Bellevue, *Seine-et-Oise*.)

LUMINESCENCE. — *Spectre d'émission d'un sulfure de zinc activé au cuivre, dans la région d'extinction thermique partielle.* Note (*) de MM. **Hugues Payen de la Garanderie** et **Daniel Curie**, présentée par M. Francis Perrin.

Attribuer la largeur du spectre émis à l'hypothèse d'une bande de centres conduirait à une déformation du spectre quand la température s'élève, beaucoup plus intense que celle effectivement observée. Par contre, attribuer cette largeur à l'interaction centre-réseau cristallin rend compte des effets observés.

1. *a.* La largeur de la bande d'émission d'un KCl(T*l*), par exemple, est attribuée à l'interaction entre les centres luminogènes Tl^+ et le réseau cristallin en vibration. On obtient pour expression de l'intensité lumineuse émise :

$$\text{(1)} \qquad I(h\nu) = \frac{64\pi^4\nu^4}{3c^3} G(h\nu),$$

où $G(h\nu)$ est un facteur sensiblement gaussien à température T élevée. La largeur du spectre L(T) croît avec T :

$$\text{(2)} \qquad L(T) = L(0)\left[\text{th}\,\frac{\hbar\omega_e}{2kT}\right]^{-\frac{1}{2}},$$

$\hbar\omega_e$ étant le quantum de vibration des ions voisins du centre dans l'état excité.

b. Pour un « phosphore » photoconducteur tel que ZnS (Cu), la même description peut être proposée. Mais on peut expliquer plus simplement la distribution gaussienne de l'intensité dans les spectres d'émission par l'hypothèse d'une bande de centres à densité de niveaux gaussienne $\rho(E)$ (*fig.* 1).

Chacun de ces centres E doit se décrire par une courbe de configuration particulière et émettre un spectre $I_E(h\nu)$ de largeur non nulle, augmentant avec la température; la largeur du spectre observé proviendrait alors de la superposition de ces effets :

$$\text{(3)} \qquad I(h\nu) = \int I_E(h\nu)\,\rho(E)\,dE.$$

c. L'étude du spectre d'émission dans la région d'extinction thermique partielle doit permettre de distinguer entre ces deux modèles : La figure 1 suggère que la queue dans le bleu de l'émission due aux centres verts doit s'éteindre avec une énergie d'activation W comparable à celle relative à la bande *bleue*; les expériences décrites ci-dessous montrent qu'au contraire, en accord avec le modèle *a*, toutes les $I(h\nu)$ faisant partie de la bande verte s'éteignent sensiblement avec la même énergie d'activation que le maximum de la bande *verte*.

2. On a étudié un ZnS (7.10^{-5} Cu, 3 % ClNa) calciné à 1 050° pendant 30 mn en atmosphère oxydante. La bande bleue est alors peu intense (E. Grillot) dès la température ordinaire (*fig.* 2) et disparaît totalement aux températures plus élevées ($T \geq 140°C$) : elle ne vient donc pas perturber l'étude de la bande verte.

Ce ZnS(Cu) était irradié au Wood; l'émission était étudiée au moyen d'un monochromateur Desvignes (largeur bande passante 1 mμ pour la fente employée, 1/10ᵉ de millimètre) et d'un photomultiplicateur A. Lallemand branché sur un galvanomètre Zernicke.

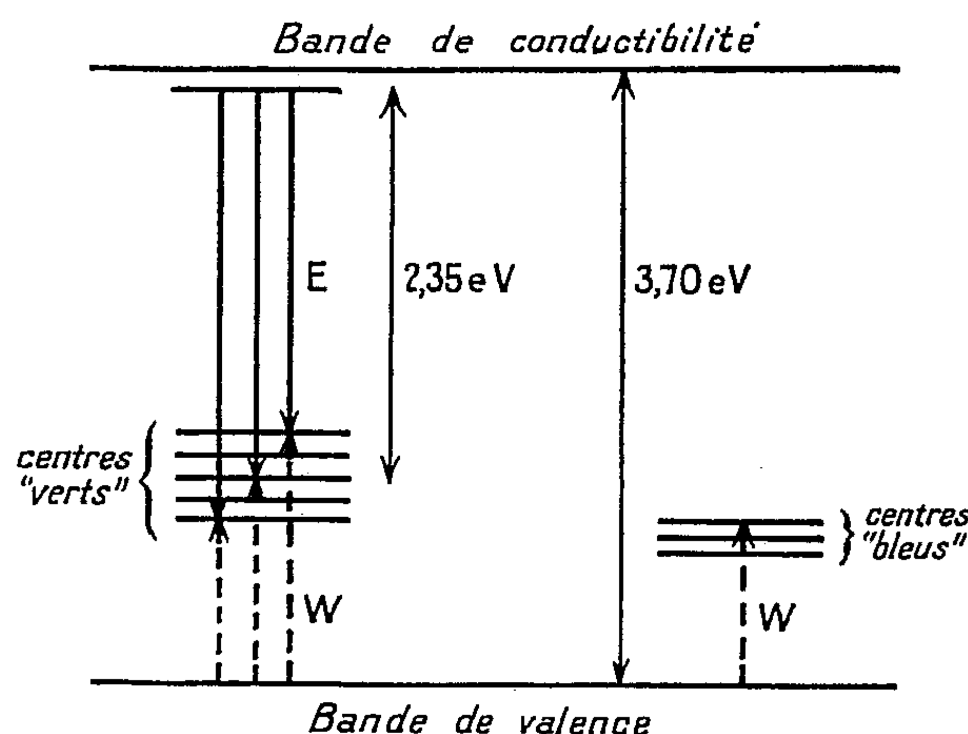


Fig. 1. — Hypothèse d'une distribution statistique $\rho(E)$ des profondeurs E des centres en dessous de la bande de conductibilité : on s'attend à une distribution des énergies d'activation thermique W pour l'extinction.

Quand la température croît, le spectre s'abaisse dans son ensemble en s'élargissant faiblement (largeur à demi-hauteur 810 Å à température ordinaire, 880 à 140°C, 960 à 260°C). Cependant le maximum d'émission se déplace lentement vers les grandes λ (5 260 Å à 17°C, 5 325 à 260°C); ceci pourrait être dû à une plus faible valeur de W pour les courtes λ. Mais la distribution des valeurs de W, si elle existe, est très étroite. La hauteur du maximum décroît selon

$$(4) \qquad I(T) = \frac{I(o)}{1 + s e^{-\frac{W}{kT}}} \qquad (W = 0{,}655 \text{ eV}, s = 10^{6,18} s^{-1}).$$

Pour λ = 5 000 Å on ne peut pas affirmer que W ait exactement la même valeur, mais elle n'en diffère pas de plus de 0,02 eV, tandis que les photons émis diffèrent de 0,13 eV.

3. Largeur du spectre. — La formule (2) rend bien compte de la variation de largeur du spectre avec T, en posant L(o) = 760 Å et $\hbar\omega_e = 0{,}07$ eV.

Forme du spectre. — Le spectre en longueurs d'onde, $E_\lambda(\lambda)$, est non gaussien, et même non symétrique : ainsi à 140°C la demi-hauteur est

atteinte pour $\lambda = 4\,900$ et $5\,780$ Å, dont la demi-somme $5\,340$ Å est décalée de 60 Å par rapport à l'abscisse du maximum $5\,280$ Å. Ce décalage se retrouve, à peu près constant, pour toutes les températures étudiées.

Les spectres $I(\nu)$ et $G(\nu) = I(\nu)/\nu^4$ [*cf.* formule (1)] sont tous deux sensiblement gaussiens, et cela même dans la région $\lambda \sim 4\,500$ Å pour $T \geqq 140^\circ$ C : à λ émise égale, la bande bleue est éteinte à ces températures, la queue bleue des « centres verts » se confirme n'être pas plus éteinte que le maximum vert de l'émission des mêmes centres.

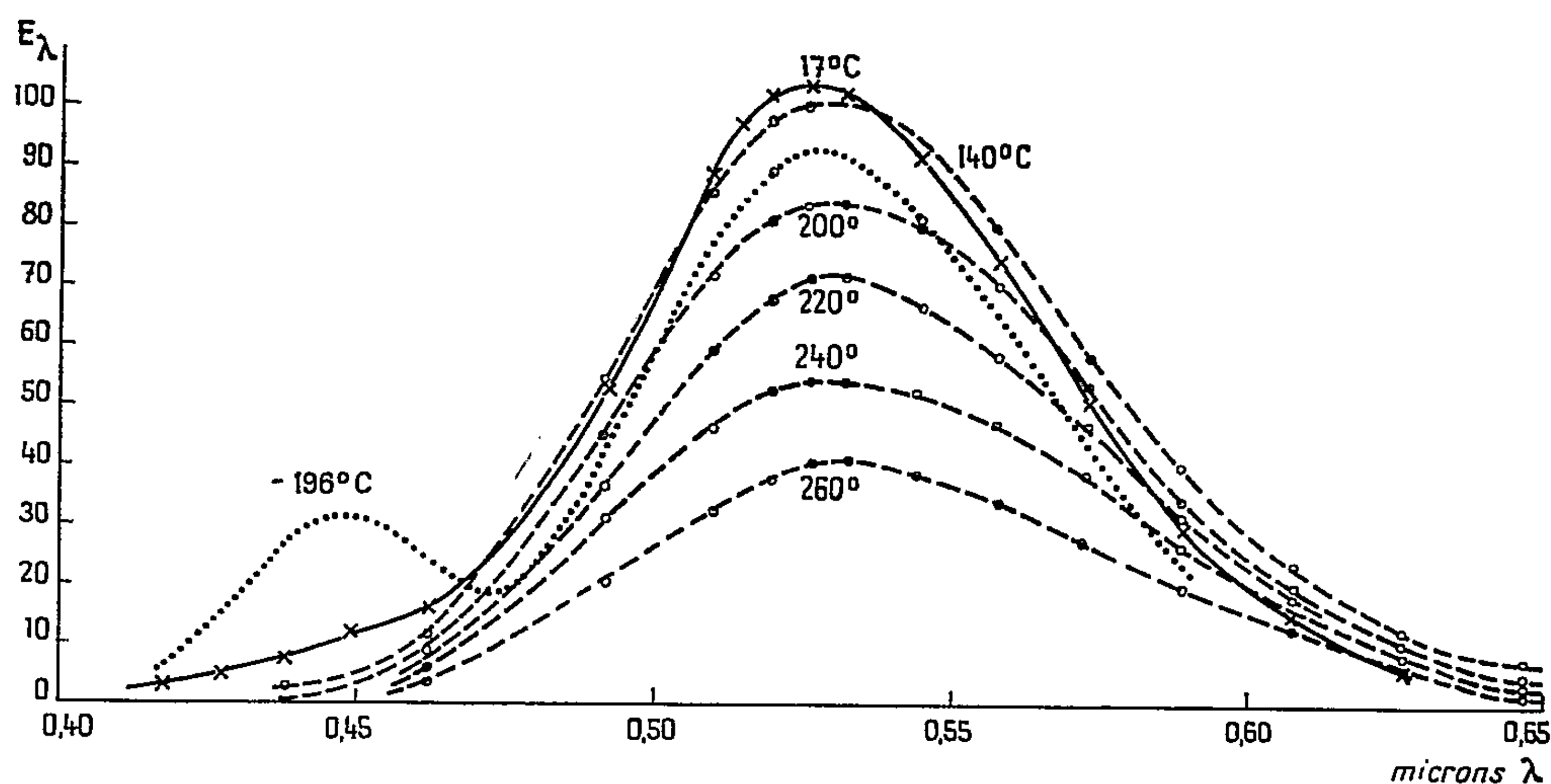


Fig. 2. — Spectre d'émission du ZnS (Cu) étudié :
Courbe en trait plein : à la température ordinaire;
Courbes en tirets : dans la région d'extinction thermique;
Courbe en pointillé : à l'air liquide (montrant la bande bleue).

Du côté des grandes λ ($\lambda > 0{,}6\,\mu$), il semble y avoir une déviation systématique à la distribution de Gauss. L'effet est à la limite des erreurs d'expérience, mais en accord avec des indications antérieures de Vlam et d'Henderson (1). Il semble donc réel; le sens de la déviation [$I(\nu)$ trop intense] suggère un effet d'anharmonicité des vibrations thermiques.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) C. C. Vlam, *Thèse*, Groningue, 1953, p. 38; *Physica*, 15, 1949, p. 609. S. T. Henderson, *Proc. Roy. Soc.*, 173, 1939, p. 323.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Accélération stochastique dans un cyclotron de* 5 MeV. Note de MM. **Robert Keller**, **Louis Dick** et Mme **Maria Fidecaro** (1), transmise par M. Francis Perrin.

Principe de l'accélération stochastique; son analogie, dans le diagramme de phase, avec une diffusion. L'intensité est proportionnelle au carré de la tension sur le D. Un cyclotron pour des protons de 5 MeV a été réalisé où l'on a pu comparer les résultats obtenus avec des accélérations stochastique ou synchrone. Ce nouveau type d'accélération doit permettre de multiplier par 10 l'intensité d'un synchrocyclotron.

Nous avons réalisé un accélérateur cyclique du type cyclotron produisant un faisceau de protons extraits de 5 MeV et avec un faisceau interne de l'ordre du microampère. L'accélérateur ressemble à un synchrocyclotron. Le champ magnétique décroît de 8 % depuis le centre jusqu'au rayon d'extraction. L'électrode unique, en forme de D, est alimentée par un générateur de haute fréquence qui, contrairement au cas du synchrocyclotron, ne suit pas un programme de fréquence, mais produit une tension variant au hasard. Son analyse de Fourier révèle un spectre continu dans une bande de 21 à 23 MHz, et dont les composantes de Fourier n'ont pas de relation de phases entre elles.

1. *Principe de l'accélération stochastique.* — On appelle « mouvement stochastique » un déplacement qui s'effectue d'une façon aléatoire, tel le mouvement *brownien* (2), (3).

Lors de l'accélération stochastique les protons, après avoir subi maintes variations de coordonnée, finissent par atteindre l'orbite extrême et sortent du cyclotron avec une énergie correspondant au rayon d'extraction.

Pour décrire le mouvement du proton on se sert du diagramme de phase, le couple de coordonnées considéré est le rayon r de l'orbite et la phase φ du proton sur son orbite (2), (4). Le mouvement se traduit dans ce diagramme par une diffusion qui peut être visualisé ainsi : On imagine prendre une image stroboscopique constituée d'une succession de photos synchronisées avec la fréquence de rotation qu'auraient les protons en l'absence de champ électrique, c'est-à-dire sans perturbation.

Sans champ électrique, l'image du proton est fixe. Lorsqu'on applique le champ électrique, le point se déplace avec une vitesse $w = E/2\,B$, où E est la valeur de crête du champ électrique et B l'induction magnétique.

Le déplacement est rectiligne si la fréquence angulaire instantanée $\omega(t)$ du champ est égale à la fréquence synchrone ω_0. Si le proton voit une fréquence différente de ω la direction du vecteur w change avec une vitesse angulaire $\omega_0 - \omega(t)$. Si l'on admet que ω_0 se trouve au milieu de la bande de fréquence $\Delta\omega$ du générateur, le vecteur w peut tourner avec une vitesse angulaire comprise, avec une probabilité égale, entre $-(\Delta\omega/2)$ et $+(\Delta\omega/2)$.

L'analogie avec le mouvement brownien est immédiate dans le diagramme de phase : A chaque choc la molécule de gaz subit un changement de

direction situé avec une probabilité égale entre $-\pi$ et $+\pi$. Ce changement de direction a lieu en un temps λ/w où λ est le libre parcours moyen. La vitesse de rotation angulaire est donc comprise entre $-(\pi w/\lambda)$ et $+(\pi w/\lambda)$.

Il suffit d'identifier cette relation avec $\pm\Delta\omega/2$ pour obtenir le libre parcours moyen dans le diagramme de phase : $\lambda = 2(\pi w/\Delta\omega)$.

La constante de diffusion pour un mouvement à deux dimensions est $D = \lambda w/2$.

On obtient finalement l'équation de diffusion pour les protons dans un cyclotron : $D\Delta q = \partial q/\partial t$, où q est la charge d'espace. Il faut mentionner

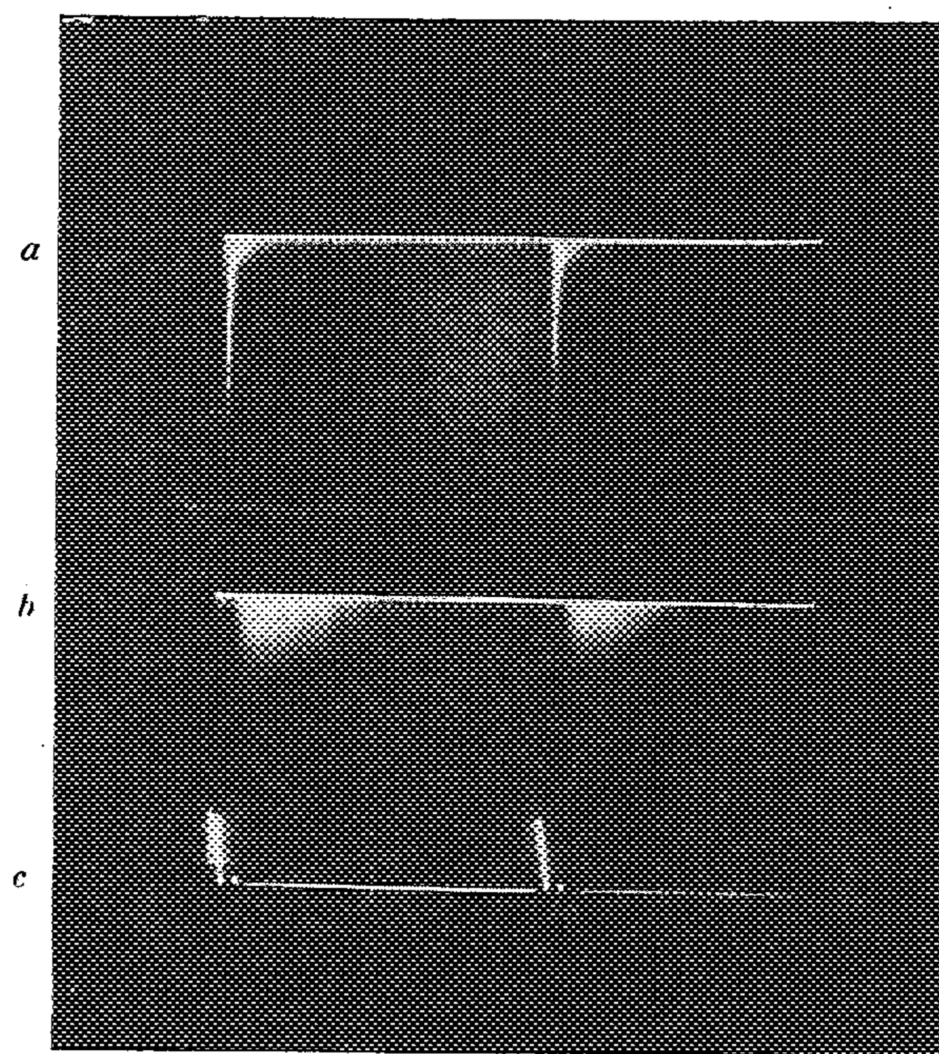


Fig. 1.

a. Régime synchrone;
b. Régime stochastique;
c. Pulsation de la source d'ions, 100 impulsions.

que la vie moyenne d'un proton est limitée par la diffusion multiple dans le gaz résiduel. D'après l'expérience la vie moyenne est environ égale à T (sec) $= r^2$ (m) pour une pression de 10^{-5} mm Hg.

D'autre part. la vitesse w dépend de r pour des orbites supérieures à l'espace interélectrode. Il faut alors remplacer E par $2V/\pi r$ où V est la tension de crête appliquée à l'électrode. L'équation de diffusion s'écrit alors ([2]) : $\operatorname{div}[\lambda/2 \operatorname{grad}(wq)] - q/t = \partial q/\partial t$.

Cette équation permet de calculer l'intensité du faisceau et montre qu'elle doit être proportionnelle au carré de la tension sur le D.

D'autre part. le temps moyen d'accélération doit être inférieur à la vie moyenne des protons, ce qui implique la condition V(volts) $\geq 10^4 r$ (m).

Pour vérifier le temps d'accélération, la mesure suivante a été faite :

La source d'ions est pulsée pendant un temps très court. Le faisceau extrait arrive sur un scintillateur joint à un photomultiplicateur. Les impulsions de courant produites par le faisceau sont reçues par un oscilloscope.

Les photos ci-dessus montrent bien les différences de déclin du faisceau dans le cas d'une accélération synchrone du type synchrocyclotron et d'une accélération stochastique.

2. *Applications de l'accélération stochastique.* — Du point de vue intensité, le cyclotron stochastique est l'intermédiaire entre le cyclotron à fréquence fixe et le synchrocyclotron. Il est plus facile à construire que le premier et possède l'avantage sur le second de produire un faisceau continu.

Toutefois, au-dessus de 50 MeV la haute fréquence présente des difficultés techniques très importantes. Cependant il existe d'autres moyens pour améliorer les performances d'un grand accélérateur [2] :

a. Augmentation de l'intensité. — Dans un grand synchrocyclotron le temps d'injection des ions est très court par rapport au cycle d'accélération, ce qui a comme conséquence de limiter fortement l'intensité. Avec une accélération stochastique jusqu'à 20 MeV les ions sont accumulés d'une façon continue sur des orbites intermédiaires. A chaque cycle d'accélération, une partie importante de ces ions accumulés est récupérable, ce qui permet d'augmenter l'intensité totale par environ un facteur 10.

b. Accumulation de protons polarisés. — Vu l'intensité très faible d'une source de protons polarisés, une accumulation stochastique serait adéquate pour augmenter le temps d'injection et ainsi éviter de perdre des atomes dans un temps mort.

c. Étalement des impulsions d'un faisceau extrait. — Un faisceau pulsé est souvent incommode et mal utilisé par les circuits électroniques de détection utilisés dans les expériences. Une extraction stochastique élargirait considérablement les impulsions. Il suffirait de placer un système d'électrodes au voisinage de l'orbite extrême et de l'alimenter par un générateur de bruit. Les ions sortiraient d'une façon presque continue, si l'on arrête les cycles d'accélération conventionnels avant que l'extraction normale soit amorcée.

(1) Division du synchrocyclotron, C. E. R. N., Genève.

(2) R. Keller et K. H. Schmitter, *Beam storage with stochastic acceleration and improvement of a synchro-cyclotron beam,* C. E. R. N., 58-13.

(3) E. L. Burshtein, V. I. Veksler et A. A. Kolomenskii, *A stochastic method of accelerating particles,* A. E. R. E. Lib., Trans., 623, Harwell, 1955.

(4) R. Keller, M. Fidecaro et M. Barbier, *Calcul d'orbites dans un synchrocyclotron,* C. E. R. N., 57-45.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vitesse de transformation* $\alpha \leftrightarrow \beta$ *du paradichlorobenzène.* Note (*) de MM. **Bernard Lemanceau** et **Claude Clément**, présentée par M. Paul Pascal.

On connaît actuellement trois variétés allotropiques du paradichlorobenzène : la variété triclinique [1] (β), stable entre 30°,8 et la température de fusion 53°, la variété monoclinique [2] (α) stable au-dessous de 30°,8, et la variété γ stable entre — 10 et — 80° environ. Cette dernière a été décelée par l'étude de la résonance quadrupolaire [3], mais la structure n'est pas connue. Le point de transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a longtemps fait l'objet de controverses : le tableau I résume les différentes valeurs proposées depuis 1906.

Tableau I.

Température de transition (°C).	Auteurs.	Date.
25 et 29	F. Wallerand [4]	1914
30,8	Danilov et Ovsienka [5]	1950
	Jeffrey et Mac Veagh [6]	1955
32	Saksena [7]	1950
	Vuks [8]	1937
35,4	L. Deffet [9]	1940
39,5	Beck et Ettinghaus [10]	1906
36,6	Campbell et Prodan [11]	1918
Pas de transition	Sirkar et Gupta [12]	1937

Danilov et Ovsienka ont, en outre, mesuré la vitesse de transformation au voisinage du point de transition. La mesure a été faite sur un monocristal contenu dans un tube capillaire dont l'extrémité est portée à une température provoquant l'amorce de la transformation. Le capillaire est immédiatement porté à la température d'étude.

Les vitesses de progression de l'interface sont notées dans le tableau II.

En vue de l'étude magnétique des deux formes monoclinique et triclinique du paradichlorobenzène, nous avons cherché à vérifier la valeur de la température de transition et à déterminer les domaines de métastabilité de chacune des variétés.

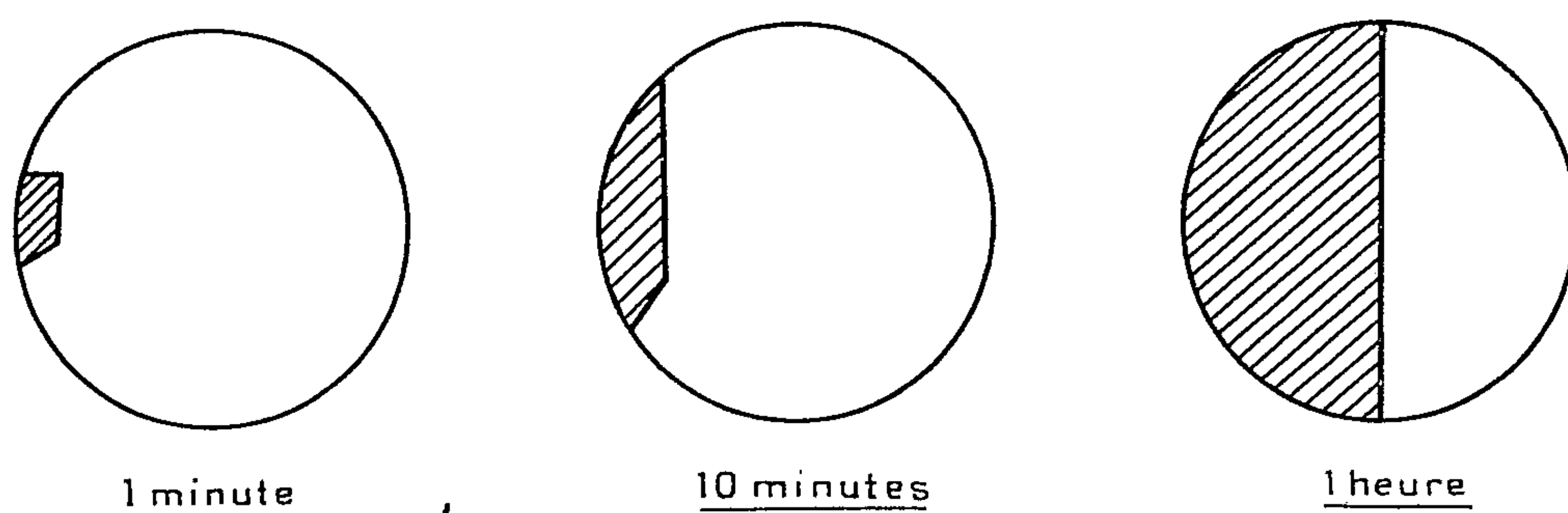
Les expériences ont été effectuées sur un monocristal d'environ 1 cm^3.

Le monocristal est obtenu par une technique analogue à celle que nous avons mise au point pour l'obtention de monocristaux de benzène [13]. Une cellule de cristallisation à face inférieure plane, remplie de paradichlorobenzène liquide est portée dans une étuve à une température légèrement supérieure à la température de fusion. La paroi inférieure de l'étuve n'est pas calorifugée et sa température est légèrement inférieure à la température de fusion. La cristallisation, ayant été amorcée en un

point, se poursuit en donnant généralement un large domaine monocristallin dans lequel on découpe à l'emporte-pièce chaud une pastille de 2 cm de diamètre. Cette pastille est portée dans une cellule plongée dans un thermostat. La température est notée à l'aide d'un thermomètre étalonné à colonne complètement immergée. La transformation est suivie entre polaroïdes croisés.

Domaines de métastabilité. — Alors qu'un cristal triclinique en tube capillaire ne peut être porté sans transformation à une température inférieure à 25° (Danilov et Ovsienka), nous avons constaté que pour un monocristal de bonne qualité, la forme triclinique peut être maintenue à 0° C sans amorce de transformation. Mais, en accord avec ces auteurs, une pastille monoclinique portée à 35° se transforme rapidement en une masse polycristalline triclinique, les germes de transformation apparaissant nombreux.

Vitesse de transformation. — En outre, la vitesse de transformation n'est pas la même dans toutes les directions. Si, partant d'un monocristal triclinique porté à 20° on amorce la transformation en un point à l'aide d'un germe monoclinique, on observe les figures suivantes :



Lorsque la limite de séparation rectiligne est formée, on suit son déplacement au micromètre.

Les résultats sont reproduits dans le tableau II.

TABLEAU II.

Large cristal.		Cristal en tube capillaire (Danilov et Ovsienka).	
t°.	v (mm.mn^{-1}).	t°.	v (mm.mn^{-1}).
32	0,4	33	0,55
31,5	0,33	31,9	0,012
31	0,05	31,7	0,006
30	0,005	31,3	0,002
29	0,01	30,55	0,004
28	0,015	30,4	0,008
27	0,02	29	0,18
26	0,025	27	0,50
25	0,035		
23	0,07		

On vérifie que la température de transition est bien 30°,8. Mais, étant donné la lenteur de la transformation au voisinage du point de transition, la précision est de 0,1° C.

Les différences de vitesse mesurées par Danilov et Ovsienka et nous-mêmes peuvent s'expliquer par le fait que les directions de progression de l'interface par rapport aux axes cristallographiques sont différentes et le désaccord sur le domaine de métastabilité de la forme triclinique par la différence des conditions de l'expérience : tube capillaire ou large cristal.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) J. Housty et J. Clastre, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 695.
(2) U. Croatto, S. Bezzi et E. Bua, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 825.
(3) Dautreppe, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(4) F. Wallerant, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 385.
(5) V. I. Danilov et D. E. Ovsienka, *Dauk. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 73, 1950, p. 1169.
(6) J. A. Jeffrey et W. I. Mc Veagh, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1165.
(7) B. D. Saksena, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1653.
(8) Vuks, *J. Exptl. Theoret. Phys. U. R. S. S.*, 7, 1937, p. 270.
(9) L. Deffet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 49, 1940, p. 223.
(10) K. Beck et K. Ettinghaus, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 3870.
(11) A. N. Campbell et C. A. Prodan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1918, p. 553.
(12) Sirkar et Gupta, *Ind. J. Phys.*, 11, 1937, p. 283.
(13) B. Lemanceau, *Thèse*, Bordeaux, 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur l'élasticité de torsion de fibres de verre.* Note (*) de M. **Gilbert Eischen**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que la constante de torsion d'une fibre de verre varie suivant l'atmosphère dans laquelle on effectue les mesures. Comme pour les métaux, cet effet est lié à l'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau superficiel du solide.

Des travaux antérieurs effectués dans nos laboratoires ont permis de mettre en évidence une influence des gaz adsorbés sur la température de dévitrification superficielle de certains verres (1). Afin de vérifier si une telle influence se manifestait uniquement lors d'une transformation physicochimique ou si elle pouvait également apparaître lors d'une déformation élastique, nous avons étudié l'influence de l'adsorption des gaz sur le module de torsion de fibres de verre.

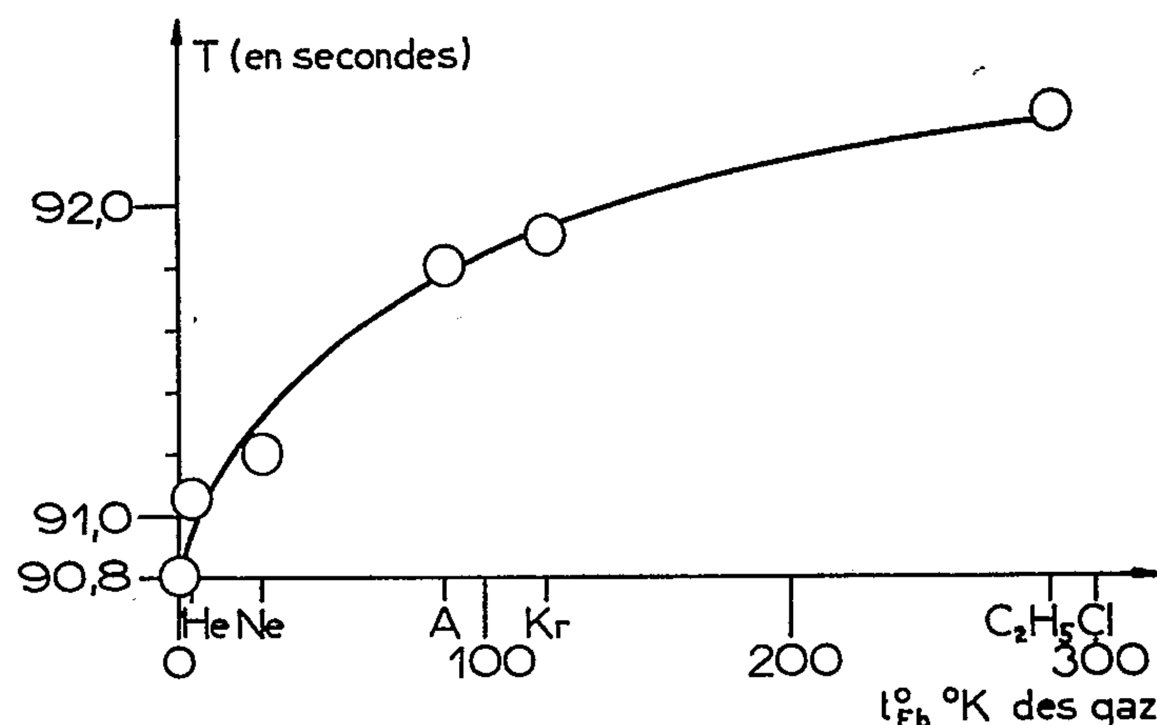


Fig. 1

Les mesures ont été faites à température ordinaire à l'aide d'un oscillomètre décrit antérieurement (2). Cet appareil est constitué par un pendule de torsion comprenant un disque, suspendu en son centre au fil de verre étudié. L'ensemble est placé dans une enceinte qui permet de travailler sous vide et sous atmosphère contrôlée.

Nous avons utilisé une méthode dynamique de mesure qui repose sur la détermination de la période d'oscillation du pendule. Le module de torsion μ est en effet inversement proportionnel au carré de la période T. Telle qu'elle a été utilisée, la méthode conduit à des déterminations de μ en valeur relative. La détermination des décréments logarithmiques nous a permis de vérifier que l'effet du couple de frottement exercé par le gaz sur le disque oscillant est, au plus, du même ordre de grandeur que l'erreur sur T.

Les fibres de verre utilisées ont la composition d'un verre à glace [3]. Elles ont 18 et 42 μ de diamètre. La même fibre peut être utilisée pour chaque série d'expériences. Avant d'être introduite dans l'appareil, elle est dégazée pendant 60 h à 200°C, sous un vide de 10^{-5} mm Hg. Après chaque série de mesures dans un gaz déterminé, cette fibre est maintenue à la température ordinaire sous un vide de 5.10^{-6} mm Hg.

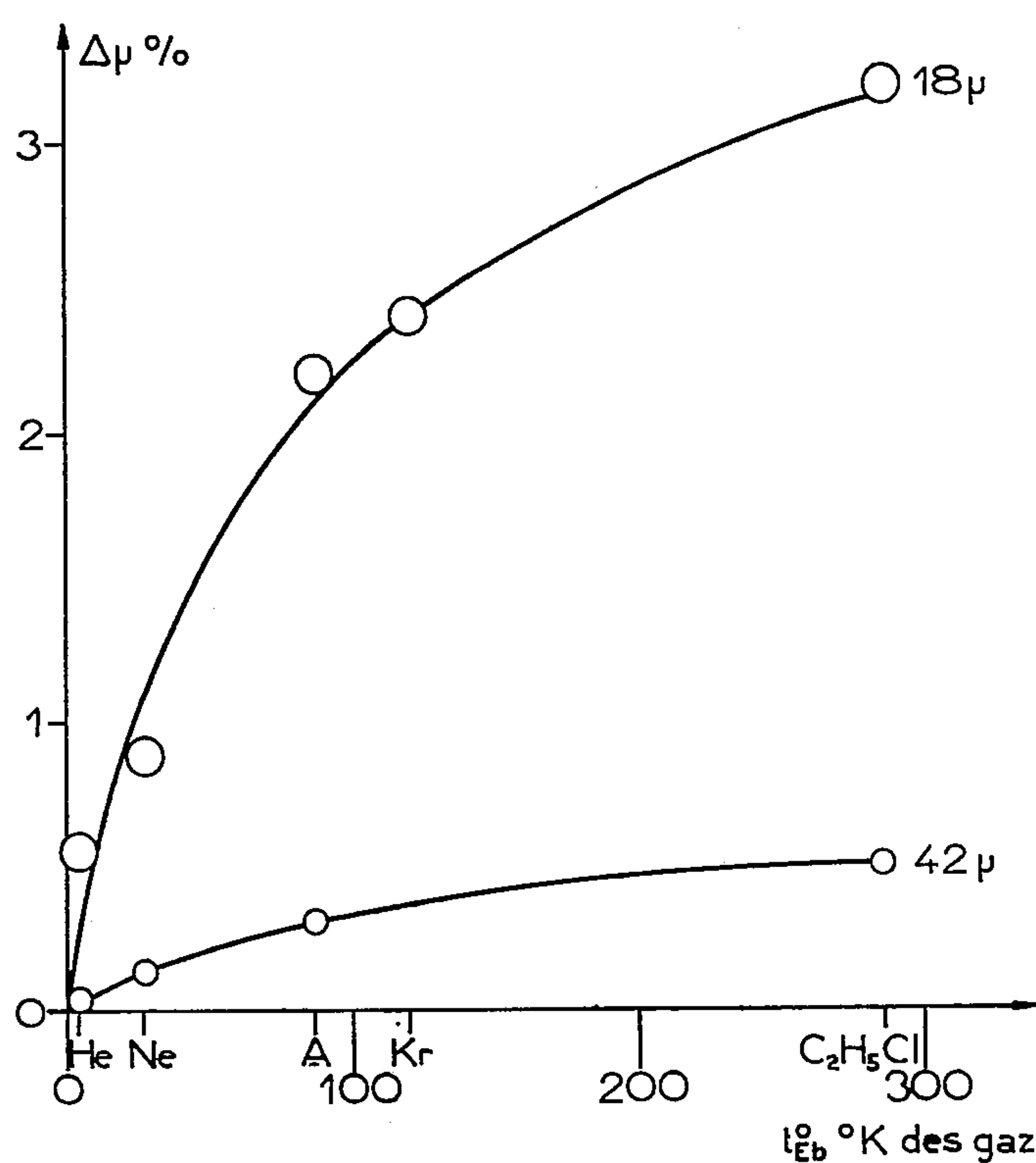


Fig. 2

Les mesures sont faites dans le vide et sous atmosphère de He, Ne, A, Kr spectroscopiquement purs et C_2H_5Cl (pression = 760 mm Hg).

La figure 1 reproduit les périodes d'oscillation du pendule en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz (fil de 18 μ de diamètre).

Les courbes de la figure 2 traduisent la variation du rapport

$$\Delta\mu = \frac{\mu_{\text{vide}} - \mu_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{vide}}},$$

exprimé en pour-cent, en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz.

De l'examen de ces courbes, on peut conclure que :

1° A température constante, la période d'oscillation du pendule varie selon la nature du gaz adsorbé.

2° La diminution relative du module de torsion du fil par rapport au module de torsion dans le vide est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction du gaz en présence, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

3° Cette diminution est d'autant plus forte que le diamètre de la fibre est plus faible, ce qui semble bien indiquer qu'il s'agit d'un effet de surface.

Ces résultats montrent que l'effet perturbateur des gaz adsorbés, par forces de Van der Waals, sur un solide à liaison non métallique, se manifeste non seulement lors d'une modification de structure, mais encore lors d'une déformation élastique du réseau.

Le phénomène, antérieurement observé sur des solides à liaison métallique est ainsi généralisé, et doit relever du même mécanisme : diminution de l'énergie superficielle du solide.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) P. Stahl et H. Forestier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 166.

(2) A. Clauss, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1578.

(3) Les fibres nous ont été fournies par la Compagnie Saint-Gobain.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.*)
Laboratoire de Chimie Générale.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la loi de compensation.* Note (*) de M. **Stefan Popovici** et Mlle **Mariana Pop**, transmise par M. Paul Pascal.

Fairclough et Hinshelwood (1) ont observé que le logarithme de la constante d'action varie linéairement avec l'énergie d'activation pour la réaction de saponification du benzoate d'éthyle, quand celle-ci a lieu dans certains solvants. Les recherches ultérieures ont prouvé que la relation de Fairclough et Hinshelwood peut être appliquée aussi à la réaction de Menschutkin, quand celle-ci se produit dans de nombreux solvants (2) et même à des réactions dans lesquelles la variation de la structure moléculaire des espèces réagissantes est la conséquence de la modification ou de la substitution de certains groupes fonctionnels (3). Récemment, Rüetschi (4) se basant sur la statistique et la théorie des surfaces d'énergie potentielle, a discuté la relation empirique entre la constante d'action et l'énergie d'activation.

Cette relation qui s'applique dans de nombreux cas a été appelée loi de compensation.

Dans cette Note, nous nous sommes proposés de déduire la relation de Fairclough et Hinshelwood de l'équation d'Arrhenius qui peut être appliquée dans de nombreux cas.

Soit l'équation d'Arrhenius explicitée sous la forme

$$\ln k = \ln \alpha - \frac{A}{RT} \quad \text{ou} \quad \ln \alpha = \ln k + \frac{A}{RT}.$$

Comme $k = f(T, A)$, on a pour $T = \text{Cte}$ et $A = 0$:

$$\ln k = \ln k_0 = \text{Cte},$$

ce qui conduit à $\ln \alpha = \text{Cte} + (A/RT)$.

La dérivée seconde par rapport à A est

$$\frac{d^2 \ln \alpha}{dA^2} = 0,$$

d'où, par intégration $\ln \alpha = \ln B + aA$.

La constante d'intégration ln B représente le logarithme de la constante d'action limite, pour $A = 0$; $a = d \ln \alpha / dA$ caractérise la déformabilité des molécules dans les réactions chimiques. Si nous admettons qu'à la périphérie de la molécule peuvent se produire des phénomènes indépendants de sa structure, le terme ln B peut être remplacé par $\ln B = \ln P + \ln \alpha_0$, ce qui conduit à

$$\ln \alpha = \ln P + \ln \alpha_0 + aA.$$

Dans cette relation, P caractérise les phénomènes qui ont lieu dans la zone périphérique des molécules et qui ne dépendent pas de leur déformation

structurale. La grandeur P dépend non seulement de la nature des molécules en réaction, mais surtout de la nature des molécules qui les entourent. Dans les réactions qui ont lieu dans les solutions, P est quelquefois fortement influencé par la nature du solvant. La constante α_0 représente la valeur limite de la constante d'action pour $A = 0$, à condition qu'à la périphérie de la molécule ne se produisent pas des phénomènes indépendants de ses changements de structure. Cette grandeur représente la caractéristique de tout un groupe de modifications qui ont lieu dans la structure des molécules en réaction. Pour une espèce de molécules, la constante α_0 peut avoir plusieurs valeurs selon les conditions de réaction ou selon les changements dus à la modification ou à la substitution de certains groupes fonctionnels.

En ce qui concerne la grandeur a, on peut affirmer la même chose.

Pour les réactions dans lesquelles $\ln P = 0$, la constante d'action est

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + a\mathrm{A}.$$

Ainsi, la relation de Fairclough et Hinshelwood n'est qu'un cas particulier de la relation

$$\ln \alpha = \ln \mathrm{P} + \ln \alpha_0 + a\mathrm{A}.$$

Si l'on introduit cette dernière expression de la constante d'action dans l'équation d'Arrhenius, on en obtient une forme plus générale :

$$k = \mathrm{P}\alpha_0 e^{\left(a - \frac{1}{\mathrm{RT}}\right)\mathrm{A}}$$

qui est identique à la relation que nous avons établie sur d'autres considérations (5).

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Leipzig, 8e série, 2, 1957, p. 602.

(2) E. TOMMILA et P. KAURAREN, *Ref. J. Chem. S. S. S. R.*, 25, 1955, p. 61.

(3) R. DAUDEL et O. CHALVET, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 943; M. GILLOIS et coll., *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2900.

(4) P. RÜETSCHI, *Chemical Abstracts*, 52, 1958, 8697 *h*.

(5) M. POP et S. POPOVICI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2638.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Appareil électronique de mesure des susceptibilités magnétiques aux basses températures.* Note (*) de M. **Jacques Joussot-Dubien**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déjà décrit un appareil de mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence (1). La méthode utilisée est fondée sur la variation du flux magnétique à l'intérieur d'un solénoïde lorsqu'on introduit la substance à étudier. Le solénoïde fait partie d'un circuit oscillant; la mesure de la susceptibilité se ramène alors à la mesure de la variation de fréquence du circuit.

L'appareil initialement conçu pour être utilisé à la température ambiante peut être modifié pour fonctionner aux basses températures. Rappelons, en effet, que pour maintenir le circuit oscillant à l'abri des variations de la température nous l'avons placé dans une enceinte calorifugée, séparée de la partie électronique de l'appareil, et reliée à celle-ci par un câble coaxial. Il suffit donc de remplacer le circuit oscillant et sa boîte par un nouveau montage permettant d'être utilisé aux basses températures, notamment à la température de l'azote liquide.

Les condensateurs au mica du résonateur ne peuvent pas être refroidis en dessous de — 10° C. Nous avons donc été amené à ne refroidir que la bobine. Les premiers résultats obtenus dans ces conditions s'étant révélés satisfaisants, nous avons réalisé le montage indiqué sur la figure. La bobine *b* est constituée par un enroulement en argent déposé sur un mandrin en stéatite. Elle est comprise entre deux écrans métalliques tous deux rainurés longitudinalement et reliés à la masse. Le premier *a*, à l'intérieur, élimine le champ électrique longitudinal de l'enroulement; le second *c*, à l'extérieur, isole la bobine des perturbations créées par l'ébullition de l'azote liquide dans le dewar *d*. Celui-ci peut faire partie d'un cryostat non figuré, qui permet de faire varier la température de façon continue de 78 à 300° K.

Pour éviter la formation d'oxygène liquide, la bobine est placée sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène sec à l'intérieur d'une enceinte étanche *e*. L'introduction dans la bobine de la substance dont on veut connaître la susceptibilité s'effectue à l'aide d'un aimant *f*, mobile de haut en bas, placé à l'extérieur de l'enceinte étanche. Cet aimant agit sur un petit cylindre de fer *g* auquel est suspendu l'échantillon *k*.

La bobine et le dewar sont placés dans un blindage en cuivre *h* sur lequel sont fixés les condensateurs *i* convenablement protégés contre les variations accidentelles de la température ambiante. Enfin un câble coaxial *j* relie le circuit à la partie électronique de l'appareil.

La stabilité de la fréquence du résonateur dépend, outre des conditions séjà signalées dans les Mémoires précédents (1), de la qualité du

dewar. Lorsque celui-ci est convenable, le fonctionnement de l'appareil à la température de l'azote liquide est sensiblement le même que celui à la température ordinaire. La légère dérive de la fréquence, due principalement au refroidissement des condensateurs est peu gênante.

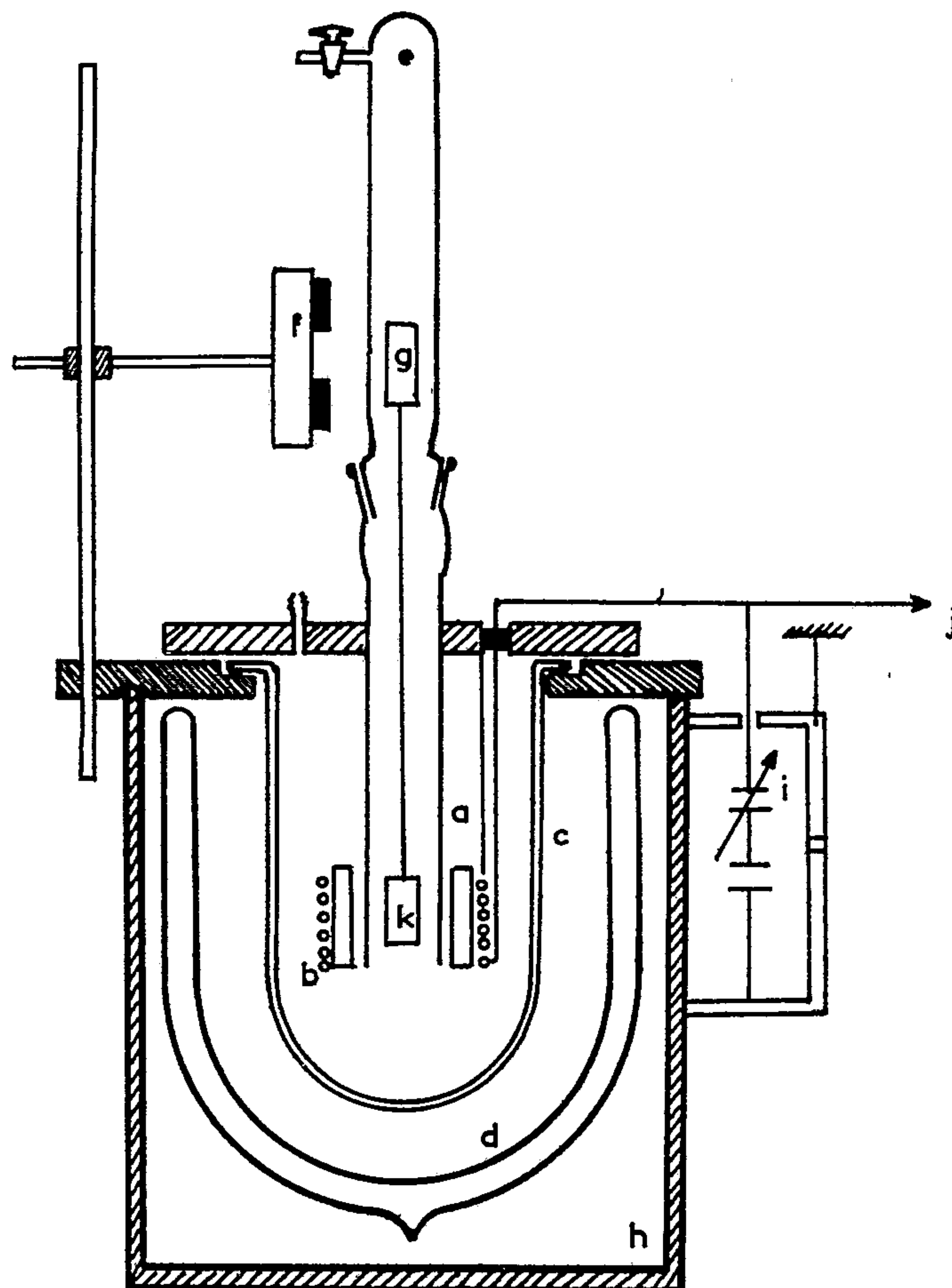


Fig. 1.

Nous avons mesuré la susceptibilité de quelques composés à 198 et 78° K. A la température de l'azote liquide, en particulier, les mesures se font de la même manière qu'à la température ordinaire.

En conclusion, le domaine d'application de l'appareil de mesure de susceptibilités magnétiques que nous avons construit peut être étendu vers les basses températures sans grande modification de sa structure. En outre, la précision des mesures effectuées aux basses températures est la même que celle obtenue à la température ambiante.

(*) Séance du 25 mai 1959.

([1]) A. Pacault, B. Lemanceau et J. Joussot-Dubien, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1156; J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau et A. Pacault, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 198.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Comparaison entre les résultats des essais de résilience et ceux des essais de traction, relatifs au fer vieilli après déformation.* Note (*) de Mme **Régina Pankowski-Fern** et M. **Georges A. Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il existe une distinction, introduite par Swinden ([1]), ([2]), ([3]), entre le phénomène de fragilité après déformation et le durcissement après déformation (« strain-age embrittlement » et « strain-age hardening ») des aciers doux. Osborn ([4]) a tenté de démontrer que ces deux altérations de propriétés correspondent à deux manifestations d'un même processus structural qui est le vieillissement après déformation.

Ses essais conduisent à la conclusion que la chute de résilience, l'augmentation de la dureté, ainsi que l'augmentation de la limite élastique et de la charge de rupture dans l'essai de traction, se font à la même vitesse, et simultanément. Il obtient notamment, pour la chute de la résilience, une valeur de la chaleur d'activation qui est du même ordre de grandeur que celle de la diffusion du carbone et de l'azote dans le fer. Il réfute les arguments de Swinden en constatant que si Swinden a obtenu une augmentation de dureté sans la chute de résilience, c'est parce que ses essais ont été faits à la température ambiante, donc probablement en dehors de la zone des températures de transition.

Une série d'essais, que nous avons effectués sur le fer puddlé (0,05 % C, 0,1 % Mn, 0,007 % N, 0,02 % S et 0,2 % P) nous a conduit, au contraire, à la conclusion que les essais de traction et ceux de résilience mettent en évidence deux phénomènes différents, qui se succèdent dans le temps.

Nous avons effectué une série d'essais de résilience Mesnager à des températures différentes, après compression suivie de divers traitements thermiques (*fig.* 1). Il résulte de ces essais que la température de transition ne se déplace vers les températures ordinaires d'utilisation ($> 0^{\circ}$ C) que pour le traitement de 1/2 h à 250°, ce qui correspond à plusieurs mois de séjour à la température ambiante. Les éprouvettes traitées 1 h à 100° présentent pratiquement la même température de transition que les éprouvettes simplement comprimées et non vieillies artificiellement.

Nous avons aussi suivi le phénomène de vieillissement en observant la formation du crochet ou du palier à la limite élastique dans la courbe de traction. La figure 2, qui représente l'évolution de la courbe de traction lors d'un vieillissement naturel, après une déformation préalable par traction, montre qu'après 24 h à la température ambiante, le processus de la réapparition du palier est terminé.

La figure 3 représente les courbes de traction analogues aux précédentes, mais relatives aux éprouvettes vieillies artificiellement 1/2 h à 250°, 24 h à 100° et 1 h à 100°. On remarque que la courbe relative au trai-

tement de 1/2 h à 250° présente le même palier que celle relative au traitement de 1 h à 100°. Si nous voulions prendre comme critère la limite élastique et la charge de rupture la conclusion serait que le métal s'adoucit après le traitement de 1/2 h à 250° par rapport à celui de 1 h à 100°.

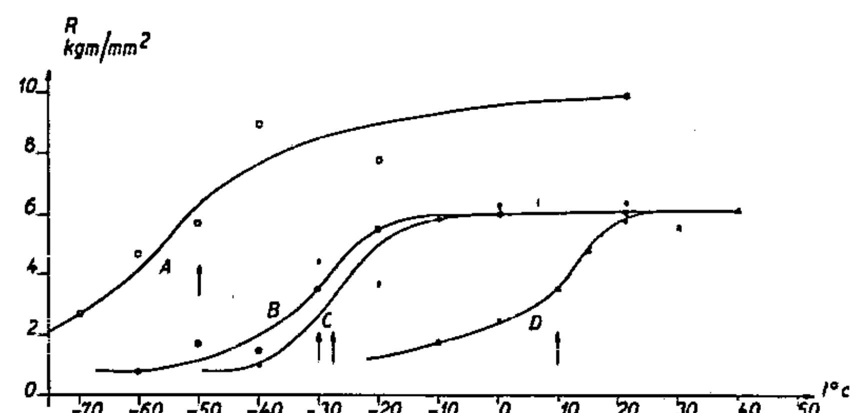


Fig. 1. — Courbes de la résilience R en fonction de la température. Chaque point représente la moyenne de quatre ou cinq essais pour les courbes B et D, la moyenne de trois ou quatre essais pour les courbes A et C.

État A : normalisé. Température de transition : — 50°C (points représentés par des circonférences). État B : normalisé, puis comprimé de 10 %. Température de transition : — 30°C (points représentés par des cercles noirs). État C : normalisé, comprimé de 10 %, puis vieilli 1 h à 100°C. Température de transition : — 27°C (points représentés par des croix). État D : normalisé, comprimé de 10 %, puis vieilli 1/2 h à 250°C. Température de transition + 10°C (points représentés par des X).

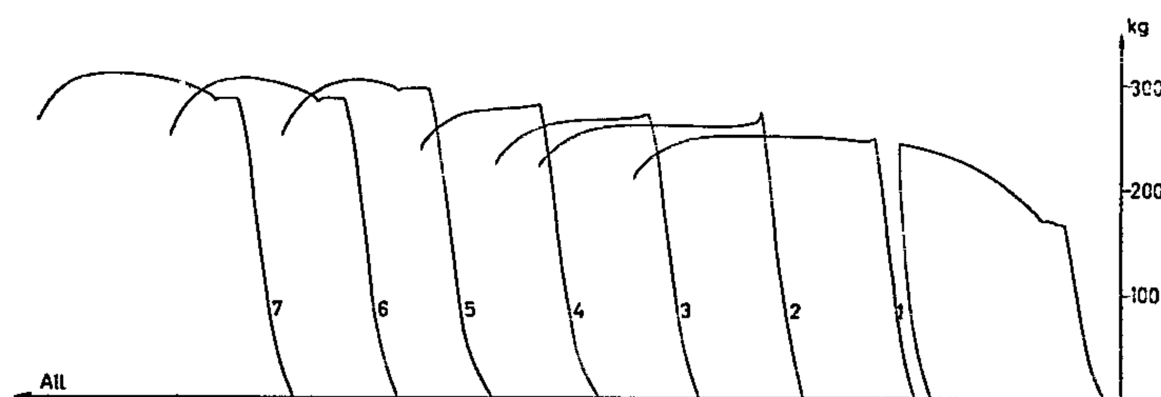


Fig. 2. — Courbes de traction (éprouvettes normalisées) avec une interruption après un allongement de 13 %, telles qu'elles apparaissent sur le dispositif enregistreur de la machine.

1.	Seconde	traction	reprise	immédiatement	après	la décharge.
2.	»	»	»	1/2 h	»	»
3.	»	»	»	1 h	»	»
4.	»	»	»	4 h 1/2	»	»
5.	»	»	»	24 h	»	»
6.	»	»	»	4 jours	»	»
7.	»	»	»	9 jours	»	»

La courbe correspondant à l'allongement initial de 13 % n'est représentée que pour la première éprouvette. Elle est identique pour les autres.

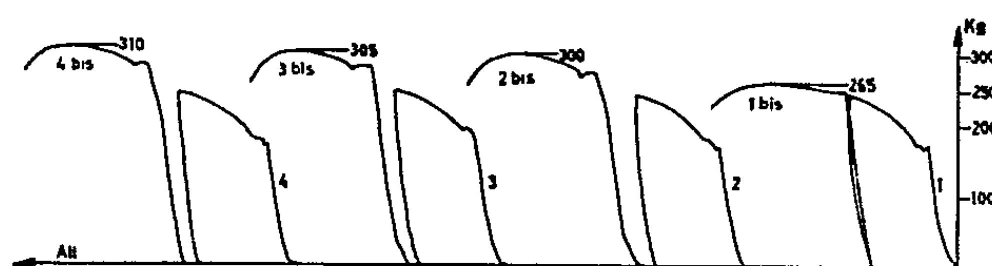


Fig. 3. — Courbes de traction, telles qu'elles apparaissent sur le dispositif enregistreur de la machine.
1. Éprouvette normalisée. Traction interrompue après allongement de 10 % et reprise immédiatement jusqu'à la rupture; 2. Éprouvette identique. Traction interrompue après allongement de 10 % et reprise après un traitement thermique de 1/2 h à 250°C; 3. Idem, mais traitement thermique de 24 h à 100°C; 4. Idem, mais traitement thermique de 1 h à 100°C.

On constate donc que le traitement de 1 h à 100° C, après l'écrouissage préalable, ne modifie pas sensiblement la courbe donnant la résilience en fonction de la température (ni le caractère ductile de la rupture aux tempé-

ratures usuelles), mais fait cependant réapparaître le palier à la limite élastique dans la courbe de traction. Autrement dit, si l'on prend comme critère la température de transition, le métal n'a pas vieilli après le séjour de 1 h à 100° C. Par contre, si l'on prend comme critère la réapparition du palier sur la courbe de traction, le même métal a vieilli.

Il nous semble, en conclusion, qu'il faut dissocier les deux phénomènes de vieillissement, celui observé par l'essai de résilience et celui observé par l'essai de traction.

Ce dernier phénomène, manifesté par la réapparition du palier à la limite élastique, est sans doute dû à l'ancrage des dislocations, mais il ne suffit pas pour provoquer la fragilité au choc. Il est le premier dans le temps.

La chute de résilience est due à un phénomène ultérieur, qui doit être recherché par une autre voie. Il se peut qu'il corresponde à la formation d'un précipité d'une dimension critique. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec le fait que la chaleur d'activation du phénomène serait identique à celle de la diffusion des éléments interstitiels dans le fer. Il se peut que l'existence d'un plus grand pourcentage de manganèse dans le fer que nous avons utilisé par rapport à l'acier utilisé par Osborn, modifie la solubilité de l'azote et retarde les effets dus à ce dernier. L'azote serait alors responsable de la fragilité, tandis que le carbone serait surtout responsable du palier.

(*) Séance du 11 mai 1959.

(1) T. Swinden (discussion), *J. Iron Steel Inst.*, n° 1, 1939, p. 419-420.

(2) T. Swinden et F. B. Cawley, *Trans. Inst. Marine Eng.*, 151, 1939-1940, p. 99-124.

(3) T. Swinden, *Metallurgia*, 17, 1937-1938, p. 181-185.

(4) C. J. Osborn, *J. Iron Steel Inst.*, février 1958, p. 97-101.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation et sur quelques nouveaux sels basiques de cuivre.* Note de M. **Jean Gauthier**, transmise par M. Paul Pascal.

On prépare des sels basiques minéraux de cuivre en remplaçant par les anions correspondants les anions acétiques d'un acétate basique insoluble.

On a préparé précédemment ([1]), ([2]) un acétate basique de cuivre, insoluble, de formule $Cu(CH_3COO)_2$, $3Cu(OH)_2$, $2H_2O$ [sel (1, 3, 2)] [pour la nomenclature, *voir* ([1])]. De nombreux sels minéraux sont également du type (1, 3) et l'on pensait pouvoir, à partir de cet acétate, d'une part préparer par une voie nouvelle des sels déjà connus, d'autre part obtenir des sels jusque-là inconnus.

On sait ([3]) que des solutions de sels cuivriques (sulfate, chlorure, nitrate, etc.), additionnées d'acétate de cuivre ou d'un acétate alcalin, donnent facilement le sel basique minéral (1, 3) correspondant. Cette réaction est due à une hydrolyse importante des sels cuivriques dits « *neutres* » et à la faiblesse de l'acide acétique libéré, incapable de dissoudre le sel basique minéral qui prend naissance.

Dans les expériences actuelles (*voir* tableau), on a mis 1/100e de mole d'acétate basique et, le plus souvent, un excès de *sel alcalin* d'acide minéral (4/100e de mole pour les sels de monoacides; 2/100e pour les sels de diacides), avec 50 g d'eau, à l'étuve à 60° ou à la température ordinaire, avec agitation continue favorisant grandement la réaction. Ici, on n'a pas (du moins au début) de sel de cuivre soluble hydrolysable et la réaction semble procéder d'un *remplacement* des anions du réseau de l'acétate basique par ceux du sel alcalin en solution, avec un remaniement éventuel : fixation ou départ d'eau.

Les essais préliminaires (colonne A) ont porté sur des réactions faciles à réaliser et sur des corps commodes à préparer par ailleurs. On a dosé le plus souvent possible *l'anion et le cation.* Les résultats un peu faibles obtenus parfois tiennent à ce que les corps ont été lavés à l'eau et à l'alcool et séchés spontanément à l'air. La teneur en cuivre, le rapport du poids final au poids initial (malgré de légères pertes : matière adhérant au filtre), le rapport (Cu/anion) suffisent pour garantir la nature et la pureté des sels obtenus.

Le formiate de sodium (colonne B) a conduit à des résultats identiques, montrant comme on l'a déjà indiqué ([2]) une étroite parenté du formiate basique de cuivre avec les sels minéraux.

Le nitrite basique de cuivre, d'obtention délicate par le procédé habituel ([4]) s'obtient quasi quantitativement par cette technique. Il en est de même pour l'iodure basique, pour lequel un procédé signalé ([5]) ne donne

qu'un mauvais rendement. On obtient au contraire facilement un nitrite *bleu gris pâle* et un iodure *vert jaune vif* (colonne C).

Le sulfate de sodium (colonne E) donne une réaction intéressante. A 60° C, avec agitation intermittente, on obtient le sel (1, 3, 1) habituel *vert jaunâtre*. A la température ordinaire et avec agitation continue, on a un sel *bleu pâle*, qui est le sel (1, 3, 2), déjà signalé par d'autres auteurs [6]. Le séléniate de sodium donne dans les mêmes conditions, soit le sel (1, 3, 0), soit le sel (1, 3, 2), non encore signalé. Le dithionate de baryum conduit au dithionate basique (1, 3, 0).

	A			B	C		D		
Anions	Cl^-	Br^-	NO_3^-	HCO_2^-	NO_2^-	I^-	ClO_4^-	ClO_3^-	$SO_3^-NH_2$
Sel init./Sel final tr. calc.	0,83 0,83	1,00 1,01	0,91 0,94	0,86 0,87	0,85 0,88	1,17 1,19	0,93 --	0,91 --	0,92 1,30
Cu % tr. Cu % calc.	58,5 59,5	48,7 49,2	52,5 52,9	56,2 56,9	56,2 56,7	41,1 41,6	48,4 --	50,2 --	47,3 48,0
Cu / anion	4,02	4,02	--	--	--	3,96	18,7	4,62	2,48
Formule	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	??	??	1 4 1
	E					F		G	
Anions	SO_4^{--}	SO_4^{--}	$SeO_4^=$	$SeO_4^=$	$S_2O_6^=$	F^-	SCN^-	BrO_3^-	IO_3^-
Sel init./Sel final tr. calc.	0,86 0,92	0,93 0,95	0,98 0,98	1,00 1,05	0,99 1,01	0,77 0,81	0,92 0,94	1,25 1,30	1,48 1,52
Cu % tr. Cu % calc.	54,2 54,0	52,0 52,0	50,3 50,9	47,7 47,5	48,9 49,2	62,0 61,6	52,2 52,8	38,4 38,2	32,7 32,6
Cu / anion	4,01	3,99	--	--	--	4,02	3,96	3,90	3,93
Formule	1 3 1	1 3 2	1 3 0	1 3 2	1 3 0	1 3 1	1 3 ½	1 3 3	1 3 4

Cette méthode a également permis de préparer d'autres sels non connus. Les ions F^- et SCN^- présentent avec les ions halogènes des ressemblances assez étroites et les sels alcalins correspondant conduisent au *fluorure* (1, 3, 1) et au *thiocyanate* (1, 3, 1/2), basiques tous les deux (colonne F). Toutefois, l'emploi d'un *gros excès* de sel alcalin conduit à une réaction différente, actuellement à l'étude.

Le traité de Gmelin [7] signale deux bromates : (1, 3, 0) et (1, 5, 5). L'action du bromate de potassium donne à froid un sel *bleu pâle* (1, 3, 3). Quant à l'iodate de potassium, il donne un sel *bleu pâle* (1, 3, 4), alors que seul un sel (1, 1, 0) avait été signalé (colonne G).

Mais il existe d'autres sels pour lesquels le rapport (base/sel), égal à 3 pour les corps ci-dessus, est *supérieur* ou au contraire *inférieur* à cette valeur. Ainsi, le perchlorate de cuivre [8] donne un sel (1, 6, 0). Le perchlorate de sodium agit sur l'acétate (1, 3, 2), avec mise en liberté de *sel de cuivre soluble*, et formation d'un sel qui est sans doute un mélange contenant de l'hydroxyde de cuivre. Le chlorate de cuivre, *réagissant ainsi d'une façon toute différente de celle du bromate*, donne un *sel de cuivre soluble* et un sel basique insoluble intermédiaire entre les sels (1, 3) et (1, 4)

(colonne D). Il semble bien qu'un tel sel ait déjà été obtenu par Labanukrom (9), sans qu'on puisse dire, dans l'un et l'autre cas, s'il s'agit d'un mélange [(1, 3) + (1, 4)] ou d'un sel plus compliqué (2, 7). L'étude de ce composé est poursuivie.

Le sulfamate de cuivre donne un *sel soluble* et un sel basique auquel l'analyse conduit à donner la formule (1, 4, 1).

Au contraire, pour les sels pour lesquels le rapport (base/sel) est inférieur à 3, ou pour lesquels on ne connaît pas de sel basique, il semble y avoir une décomposition de l'acétate (1, 3, 2), avec formation d'oxyde CuO. Il en est ainsi avec les sulfite, carbonate, pyrophosphate, ..., alcalins.

Les réactions des sels contenant les ions Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{--}, NO_3^- sont en faveur de l'hypothèse d'un remplacement des ions $(CH_3COO)^-$ directement dans le réseau par les ions minéraux. Les réactions des ions ClO_4^-, ClO_3^-, $(SO_3NH_2)^-$, d'une part, CO_3^{--}, SO_3^{--}, $P_2O_7^{----}$, d'autre part, laisseraient entendre au contraire qu'il y a décomposition préalable de l'acétate en sel soluble et hydroxyde, et réaction ultérieure des ions du sel minéral sur l'hydroxyde.

La lenteur des réactions doit permettre une étude cinétique.

Une grande difficulté est l'absence de tout indice de fin de réaction, à cause de l'insolubilité du sel initial et du sel final, et à cause de la nécessité d'employer un excès de sel minéral alcalin.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 644.
(2) J. GAUTHIER, *Thèse*, Paris, 1958.
(3) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1957, III, p. 256, 308 et 330.
(4) VAN DER MEULEN, *Ber.*, 12, 1879, p. 758.
(5) J. V. DUBSKY, E. TESARIK et A. OKAC, *Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie*, 2, 1930, p. 266-287.
(6) GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8e éd., 1958, Cuivre, no 60, Partie B, I, p. 856.
(7) Réf. (6), p. 388.
(8) R. A. BEEBE et S. GOLDWASSER, *J. phys. Chem.*, 39, 1935, p. 1075.
(9) LABANUKROM, *Kolloidchemische Beihefte*, 29, 1929, p. 80.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du tétrabromure de carbone sur les oxydes de niobium et de tantale* (*valence* V). Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. René Fabre.

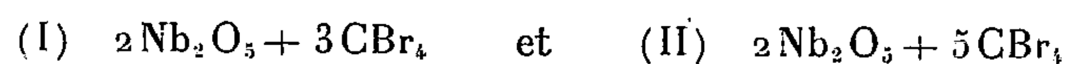
L'étude de l'action du tétrabromure de carbone sur les pentoxydes de niobium et de tantale a permis de préparer aisément l'oxybromure de niobium et le pentabromure de tantale.

L'action du tétrachlorure de carbone sur les pentoxydes de niobium et de tantale conduit, d'une part à un mélange d'oxychlorure et de pentachlorure de niobium, d'autre part au pentachlorure de tantale. Ces observations ont fait l'objet de plusieurs travaux [(1) à (4)] complétés par ceux de P. Camboulives (5).

Par analogie, nous avons étudié l'action du tétrabromure de carbone sur les oxydes. Cependant, la stabilité du tétrachlorure permet d'opérer à des températures voisines de 450°, alors que le tétrabromure ne peut guère être chauffé à plus de 200°, sous vide, sans être décomposé en brome et hydrocarbures bromés divers. Nous n'avons donc pas dépassé 200° sous peine de modifier profondément les conditions expérimentales. Nos essais ont été faits selon le mode opératoire décrit par J. Prigent (6) et modifié en vue d'examiner les gaz dégagés par la réaction.

Le mélange, en quantités connues, d'oxyde et de tétrabromure de carbone pulvérisés, est introduit dans un tube en verre Pyrex à paroi épaisse. Ce tube est ensuite scellé sous vide, puis chauffé dans un four électrique tubulaire maintenu à température constante, pendant une durée déterminée. Après refroidissement, le tube scellé est placé dans un autre tube raccordé à une trompe à mercure, en ayant soin d'engager la pointe effilée dans la voie du premier robinet. La canalisation qui relie ce système à la trompe comporte, en outre, deux chambres d'explosion successives garnies de mercure destiné à capter le brome libéré par la réaction. Après avoir fait un vide de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} mm Hg, on brise l'extrémité du tube scellé et les gaz dégagés sont recueillis à la trompe en vue de l'analyse. L'extraction terminée, le tube est à nouveau scellé sous vide et les solides résiduels sont purifiés par sublimation fractionnée.

Niobium. — Les premières expériences ont été faites à 200° pendant 24 h avec des mélanges de compositions suivantes :



$$(\text{I}) \quad 2\,Nb_2O_5 + 3\,CBr_4 \qquad \text{et} \qquad (\text{II}) \quad 2\,Nb_2O_5 + 5\,CBr_4$$

On constate un dégagement de brome important, ainsi que la formation d'oxyde de carbone en quantité correspondant sensiblement à celle du tétrabromure de carbone mis en œuvre (exemple : CO trouvé : 222,5 ml pour CO calculé : 224 ml et CO trouvé : 67,5 ml pour CO calculé : 67,2 ml). De plus, le culot, chauffé à 300° sous vide, peut être séparé en deux

composés : d'une part un produit jaune sublimable; d'autre part un résidu de pentoxyde de niobium non attaqué, en proportion plus importante pour la réaction (I) que pour la réaction (II). Dans un essai, on a observé la formation concomitante de très petites quantités de pentabromure de niobium et d'anhydride carbonique.

Ces résultats nous ont conduit à étudier la réaction



$$\text{(III)} \qquad Nb_2O_5 + 3CBr_4 = 2NbOBr_3 + 3CO + 3Br_2$$

Dans ce cas, l'oxyde de carbone formé est en accord avec la formule ci-dessus. Et le sublimat jaune, identique à celui qui est obtenu par les réactions (I) et (II), répond à la formule de l'oxybromure de niobium ($NbOBr_3$, calculé %, Nb 26,65; Br 68,76; trouvé %, Nb 26,2; 26,33; 26,1; Br 68,24; 68,54). Il est important de signaler que le rendement en oxybromure est alors voisin de la théorie.

Tantale. — Les premières expériences ont porté sur les mélanges $2Ta_2O_5 + 3CBr_4$ et $Ta_2O_5 + 3CBr_4$ en chauffant à 200° pendant 24 h. Dans ce cas, on observe non seulement la formation de brome et d'oxyde de carbone, mais aussi celle d'anhydride carbonique en proportions variables (2 à 15 %) par rapport à l'oxyde de carbone. On sépare ensuite, par sublimation à 300° du pentabromure de tantale. Cependant, le rendement n'est que de 30 % environ, ce qui est confirmé par les pesées du pentoxyde non attaqué et du tétrabromure de carbone en excès.

En opérant dans les proportions suivantes : $Ta_2O_5 + 5CBr_4$ le rendement peut atteindre 75 à 77 %, à 200° pendant 7 jours. Cette limite n'a pu être dépassée même en prolongeant le chauffage pendant plusieurs semaines; elle est vraisemblablement fonction de l'enrobage de particules de pentoxyde par le pentabromure formé.

La présence de l'anhydride carbonique pourrait être expliquée par une des formules suivantes :



$$2Ta_2O_5 + 5CBr_4 = 4TaBr_5 + 5CO_2,$$



$$2Ta_2O_5 + 3CBr_4 = 4TaOBr_3 + 3CO_2.$$

Cette dernière conduirait à la formation de l'oxybromure de tantale dont l'existence a déjà été signalée par divers auteurs [7]. Nous avons donc orienté nos recherches en vue de la préparation de ce composé peu connu. A cet effet, des mélanges d'oxyde de tantale et de tétrabromure de carbone ont été chauffés à 132 ou 200° pendant des durées variables. Dans certains cas, des sublimations répétées ont permis de séparer quelques centigrammes d'une substance de couleur jaune, en microcristaux aciculaires groupés en houppes plus ou moins volumineuses, et répondant effectivement à la formule de l'oxybromure de tantale ($TaOBr_3$, calculé %, Ta 41,43; Br 54,90; trouvé %, Ta 40,7-41,27; Br 54,8-54,75). Cependant, dans ces conditions, les rendements ne dépassent guère 0,1 % et il n'y a pas de

rapport apparent entre le volume de l'anhydride carbonique dégagé et la quantité d'oxybromure formé. On peut donc admettre que plusieurs réactions interviennent et que la principale d'entre elles serait



$$Ta_2O_5 + 5CBr_4 = 2TaBr_5 + 5CO + 5Br_2.$$

En conclusion : 1° Le pentabromure de tantale et, particulièrement, l'oxybromure de niobium peuvent être préparés par action du tétrabromure de carbone sur les pentoxydes correspondants.

2° Il a été possible d'isoler un composé microcristallin en petite quantité, néanmoins suffisante pour apporter une preuve nouvelle à l'existence de l'oxybromure de tantale.

(1) E. DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 104, 1887, p. 111.
(2) H. QUANTIN, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 1074.
(3) M. DELAFONTAINE et C. E. LINEBARGER, *J. Amer. ch. Soc.*, 18, 1896, p. 532-536.
(4) ROY D. HALL et EDGAR F. SMITH, *Chemisches Central Blatt*, 18, 1905, p. 1161-1162.
(5) P. CAMBOULIVES, *Thèse Doct. Un.* (Pharmacie), Paris, 1910.
(6) J. PRIGENT, *Thèse Doct. Sciences physiques*, Rennes, p. 34, 1957.
(7) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 2e éd., 12, p. 585.

(*Laboratoire des gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.*)

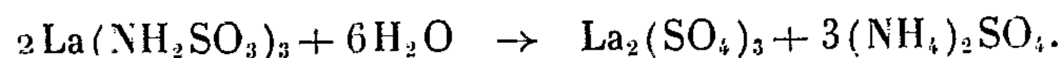
CHIMIE MINÉRALE — *Thermolyse des amidosulfonates de lanthane-cérium-néodyme-samarium.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Michel Capestan**, présentée par M. Louis Hackspill.

La formation de deux sulfates ammoniacaux doubles est mise en évidence : par voie chimique et par spectres de rayons X, au cours de l'évolution polythermique d'un système solide hétérogène : composé 3/1, par union des deux sulfates provenant du dédoublement de l'amidosulfonate monohydraté de La-Ce III-Nd-Sm; composé 1/1 par addition de sulfate de lanthanide au précédent.

1. Nous avons préparé le bihydrate cristallisé de l'amidosulfonate de lanthane-cérium III-samarium-néodyme par dissolution de l'hydroxyde $M(OH)_3$, pour La, Sm et Nd dans une solution aqueuse d'acide amidosulfonique, suivie d'évaporation, ou par conversion de l'amidosulfonate de baryum par le sulfate de cérium III.

Chacun de ces amidosulfonates bihydratés laisse un résidu de sulfate par thermolyse, après diverses réactions qui se succèdent et se retrouvent quand on passe de l'un à l'autre.

2. Entre l'amidosulfonate bihydraté et le sulfate anhydre correspondant, quatre composés se succèdent : amidosulfonate monohydraté, amidosulfonate anhydre et sulfate double de lanthanide-ammonium 1/3, sulfate double de lanthanide-ammonium 1/1. La formation de tous ces composés entraîne une perte de poids du produit, sauf le dédoublement de l'amidosulfonate monohydraté en un mélange d'amidosulfonate anhydre et sulfate double de lanthanide-ammonium 1/3. Ce dédoublement utilise l'eau d'hydratation; on a, avec La par exemple :



$$2\,La(NH_2SO_3)_3 + 6\,H_2O \rightarrow La_2(SO_4)_3 + 3\,(NH_4)_2SO_4.$$

Les deux sulfates formés s'unissent pour donner le sulfate double 1/3. L'amidosulfonate monohydraté ne possède pas l'eau nécessaire à son dédoublement complet; une partie subsiste anhydre.

3. La courbe thermogravimétrique (*fig.*) comporte un long palier (II) s'étendant sur 200° environ, après le palier qui marque la stabilité de l'amidosulfonate bihydraté (I). Ce long palier correspond à deux phénomènes indépendants, mais successifs : fin de la déshydratation partielle de l'amidosulfonate qui passe du bihydrate au monohydrate, dédoublement de ce monohydrate en sulfate de lanthanide et sulfate d'ammonium, formation du sulfate double par union de ces deux sulfates dans le rapport moléculaire 1/3.

Un même palier correspond donc ici à une composition variable de la phase solide : un corps pur au début du palier, puis mélange de quatre solides, et finalement mélange de deux solides.

4. L'amidosulfonate anhydre qui subsiste après le dédoublement de son monohydrate est moins stable thermiquement que le sulfate double

lanthanide-ammonium 1/3. Il donne un mélange gazeux ternaire et laisse un résidu de sulfate :



$$2\,La(NH_2SO_3)_3 \rightarrow La_2(SO_4)_3 + 3\,SO_2 + 4\,NH_3 + N_2,$$

thermolyse rapide qui s'échelonne sur 50° environ. La courbe thermogravimétrique montre un nouveau palier qui correspond à la fin de cette réaction. Mais, alors qu'on s'attendait à observer, pour ce palier un

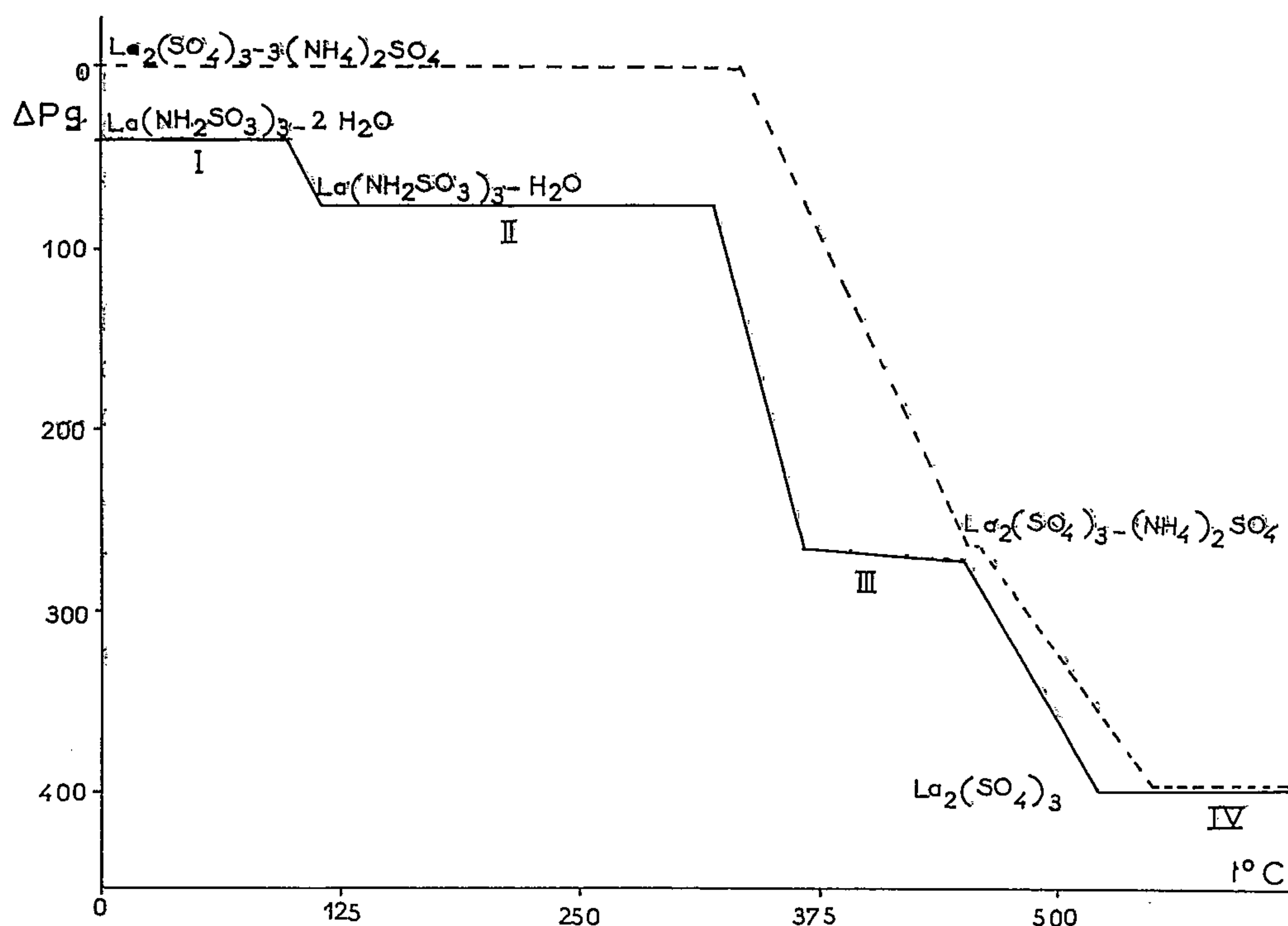


FIGURE I — Thermolyse de l'amidosulfonate de Lanthane : ——— et du sulfate double de Lanthane et d'Ammonium 1-3 : - - - - - - -

mélange de sulfate double lanthanide-ammonium 1/3 et de sulfate de lanthanide, on a une phase solide homogène. Il s'agit de sulfate double de lanthanide-ammonium équimoléculaire.

Une réaction entre phases solides est donc intervenue :



$$La_2(SO_4)_3.3(NH_4)_2SO_4 + 2\,La_2(SO_4)_3 \rightarrow 3\,La_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.$$

Elle s'effectue de 320 à 375° environ. Cette réaction, elle aussi, passe inaperçue sur la courbe thermogravimétrique.

Le sulfate double de lanthanide-ammonium 1/1 perd son individualité progressivement à partir d'une température voisine de 450° en laissant un résidu de sulfate de lanthanide (palier IV).

Ces conclusions sont étayées par l'analyse chimique des divers produits formés au cours de la pyrolyse — dosages de l'élément lanthanide, du soufre, et de l'azote amido ou ammoniacal — et par les spectres de rayons X Debye-Scherrer. De plus, les sulfates doubles de lanthanide et ammonium intermédiaires, ainsi détectés, ont été préparés à part et soumis aux mêmes investigations. Le recoupement est parfait (*fig.*)

Les quatre éléments lanthanides considérés donnent donc le même type de pyrolyse pour leur amidosulfonate. Ce type nous est apparu comme relativement rare. En effet, tous les amidosulfonates que nous avons considérés par ailleurs, se comportent d'une manière toute différente, à l'exception de celui d'uranyle : l'amidosulfonate hydraté donne dans ce cas l'amidosulfonate anhydre, qui se transforme en sulfate du métal correspondant, par l'intermédiaire ou non — suivant la nature de ce métal — de l'imidodisulfonate.

Ce travail nous a donné l'occasion d'attirer l'attention sur la difficulté qui peut se présenter dans l'interprétation des phénomènes correspondants à un palier de poids, dans l'évolution thermique d'un système chimique. C'est évidemment le cas lorsque la pyrolyse comporte des réactions conservant le poids constant. Il importe donc de s'en méfier et de soumettre les produits correspondants à une épreuve convenable pour en déterminer la nature.

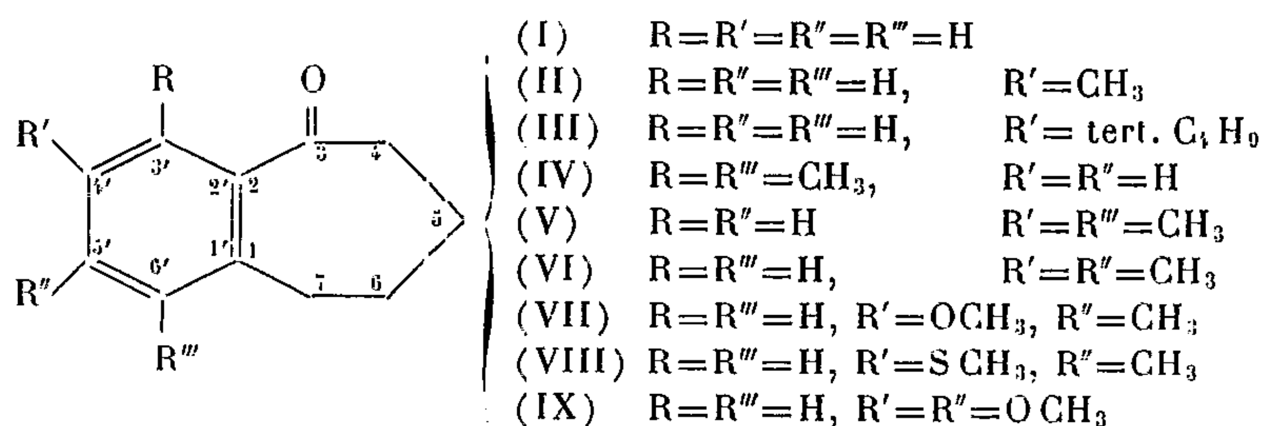
Il établit de plus, l'existence de réactions rapides entre sels solides dans un domaine de température peu élevé.

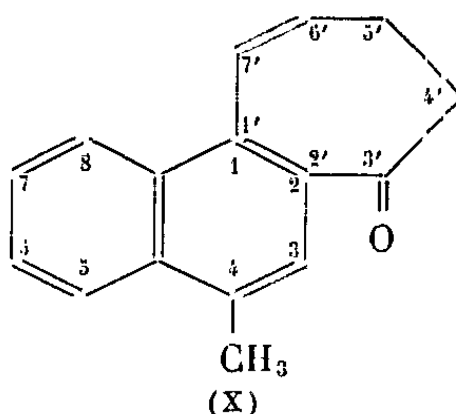
(*) Séance du 11 mai 1959.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la cyclisation des acides δ-arylvalériques*. Note de MM. **Robert Legros** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont utilisé la méthode de cyclisation de Gilmore et Horton et l'ont appliquée comparativement à quelques acides δ-aryl-valériques substitués en différentes positions par divers radicaux.

L'étude de la cyclisation de l'acide δ-phénylvalérique au moyen de la réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire sur le chlorure correspondant a fait l'objet de nombreuses recherches. Les rendements sont faibles, quels que soient les solvants et catalyseurs utilisés; seule la méthode des grandes dilutions donne dans ce cas un bon rendement [1]. Nous avons pensé que la méthode de Gilmore et Horton [2], qui a permis à ces auteurs de cycliser directement l'acide δ-phénylvalérique en benzo-1.2 cyclo-hepténone-3 (I) avec 80 % de rendement, pourrait convenir aussi à la cyclisation des acides δ-aryl-valériques substitués et constituer une technique générale pour l'obtention de cétones cycliques du type benzocycloheptènique. Cette technique simple et rapide consiste à dissoudre l'acide à cycliser dans une solution préparée à l'avance de P_2O_5 en proportions données [2] dans l'acide orthophosphorique, chauffer ensuite 2 h à 95°, puis traiter. Dans ces conditions nous avons pu cycliser les acides suivants : δ-(méthyl-4 phényl)-valérique, δ-(terbiobutyl-4 phényl)-valérique, δ-(diméthyl-2.5 phényl)-valérique, δ-(diméthyl-2.4 phényl)-valérique, δ-(diméthyl-3.4 phényl)-valérique, δ-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl)-valérique, δ-(méthyl-3 méthylmercapto-4 phényl)-valérique, δ-(diméthoxy-3.4 phényl)-valérique et δ-(méthyl-4 naphtyl-1)-valérique. Les cétones cycliques correspondantes (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X) ont été obtenues avec des rendements variant entre 60 et 90 % de la théorie.





(X)

Par contre les acides δ-(méthoxy-4 phényl)-valérique et δ-(méthyl mercapto-4 phényl)-valérique n'ont donné dans les mêmes conditions qu'une trace de la cétone cyclique correspondante attendue.

DESCRIPTION DES CÉTONES OBTENUES [3]. — (II) *Méthyl-4' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{12}H_{14}O$, $É_{18}$ 164°, d_4^{23} 1,055, $n_D^{23,2}$ 1,5571, huile incolore. *Oxime*, $C_{12}H_{15}ON$, F 143°, fines aiguilles incolores. *Semicarbazone*, $C_{13}H_{17}ON_3$, cristaux incolores, F_{inst} 204°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, aiguilles rouge orangé, F_{inst} 218°,5.

(III) *Tertiobutyl-4' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{15}H_{20}O$, $É_{14,5}$ 179,5-180°, d_4^{23} 1,024, $n_D^{20,2}$ 1,5481, huile incolore. *Oxime*, $C_{15}H_{21}ON$, cristaux incolores, F 171°.

(IV) *Diméthyl-3'.6' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{13}H_{16}O$, $É_{13,6}$ 158°, d_4^{20} 1,022, n_D^{19} 1,5512, huile incolore, ne donnant ni oxime, ni semicarbazone par suite d'un empêchement stérique important.

(V) *Diméthyl-4'.6' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{13}H_{16}O$, $É_{14,3}$ 167°, d_4^{21} 1,050, $n_D^{18,9}$ 1,5595, huile incolore. *Oxime*, $C_{13}H_{17}ON$, fines aiguilles incolores, F 149°. *Semicarbazone* $C_{14}H_{19}ON_3$, cristaux incolores, F_{inst} 236°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{19}H_{20}O_4N_4$, paillettes orangées, F_{inst} 258°.

(VI) *Diméthyl-4'.5' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{13}H_{16}O$, $É_{16,5}$ 175°, d_4^{21} 1,061, $n_D^{20,2}$ 1,5637, huile incolore. *Oxime*, $C_{13}H_{17}ON$, paillettes incolores, F 146°,5. *Semicarbazone*, $C_{14}H_{19}ON_3$, paillettes nacrées, F_{inst} 226°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{19}H_{20}O_4N_4$, aiguilles rouge brique, F_{inst} 229°,5.

(VII) *Méthoxy-4' méthyl-5' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{13}H_{16}O_2$, $É_{14}$ 177°, paillettes incolores, F 58°, cette cétone se produit de façon univoque. *Oxime*, $C_{13}H_{17}O_2N$, cristaux incolores. F 147°,5. *Semicarbazone*, $C_{14}H_{20}O_2N_3$, petits cristaux incolores, F_{inst} 216°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$, aiguilles rouge orangé, F_{inst} 216°.

(VIII) *Méthyl-mercapto-4' méthyl-5' benzo-*1.2 *cycloheptanone*-3, $C_{13}H_{16}OS$ $É_{10,5}$ 195°, huile jaune. *Oxime*, $C_{13}H_{17}ONS$, cristaux incolores, F 140°. *Semicarbazone* $C_{14}H_{19}ON_3S$, poudre incolore F_{inst} 212°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{19}H_{20}O_4N_4S$, paillettes rouges F_{inst} 213°.

(IX) *Diméthoxy-4'.5' benzo-*1.2 *cyclohepténone*-3, $C_{13}H_{16}O_3$, $E_{14,8}$ 205°, grosses aiguilles incolores, F 63°,5 [déjà décrit à plusieurs reprises dans la bibliographie [4], F 63-64°]. *Oxime*, $C_{13}H_{17}O_3N$, cristaux incolores, F 148°. *Semicarbazone* $C_{14}H_{19}O_3N_3$ cristaux incolores F_{inst} 188°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{19}H_{20}O_6N_4$ cristaux rouges, F_{inst} 230°.

(X) *Méthyl-4 céto-3' cyclohepténo-*1.2 *naphtalène*, $C_{16}H_{16}O$, $É_3$ 189°, huile très visqueuse cristallisant en aiguilles incolores, F 88°. *Oxime*,

$C_{16}H_{17}ON$, fines aiguilles incolores, F 189°. *Semicarbazone*, $C_{17}H_{19}ON_3$, poudre incolore, F_{inst} 253°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{22}H_{20}O_4N_4$, cristaux orangés, F_{inst} 282°,5.

(1) P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 804.
(2) R. C. Gilmore et J. R. et W. J. Horton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1411.
(3) La nomenclature adoptée est celle préconisée par l'Union Internationale de Chimie (*Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1234, § A 23.5).
(4) J. A. Barltrop, A. J. Johnson et G. D. Meakins, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 181.

(*Laboratoire des Hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault*, *Strasbourg*.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence de quelques minerais métalliques de nickel dans les serpentines.* Note de M. **Paul Picot**, présentée par M. Paul Fallot.

Identification de minerais rares de nickel, notamment de la heazlwoodite, dans des gisements serpentineux de la Nouvelle-Calédonie, des Philippines et de la Corse.

L'étude a porté sur trois gîtes différents : un gîte néo-calédonien, un gîte philippin et un gîte corse. Elle a permis de mettre en évidence des types de minéralisation assez mal connus et qui n'ont guère été signalés qu'en Tasmanie et dans l'Orégon. Ces minéralisations sont toujours incluses dans une gangue serpentineuse. L'unique but de cette Note est de signaler les diverses espèces rencontrées, sans chercher à tirer de conclusions ni à émettre d'hypothèses concernant la paragenèse ou les relations mutuelles entre les espèces métalliques rencontrées.

Nouvelle-Calédonie. — Les échantillons provenant d'Houaïlou et de Bogota, adressés à l'auteur par M. P. Koch, renfermaient :

— de la heazlwoodite (Ni_3S_2) reconnaissable à sa teinte jaune crème, à son haut pouvoir réflecteur et à sa faible anisotropie dans des teintes rose mauve à verte. Le diagnostic a été confirmé par un spectre de poudre effectué par M. P. Ramdohr;

— de la millerite provenant de l'altération de la heazlwoodite;

— de la zaratite en bordure de la millerite;

— de la bravoïte souvent associée à la millerite, en bordure de plages de pentlandite;

— de la chromite;

— très rarement, un minerai, très pléochroïque et très biréflectent, dans des teintes rosées, présentant ainsi toutes les apparences de la molybdénite, en dépit du caractère insolite d'une telle association;

— enfin, en inclusion dans la heazlwoodite, un minerai blanc, plus tendre et plus réfléchissant (pouvoir réflecteur oscillant autour de 57), isotrope, qui n'a pu encore être déterminé.

Philippines. — Les échantillons provenant de la mine d'Acoje (récolte de M. P. Koch) renfermaient :

— de la pentlandite, fissurée et pénétrée par des lames de magnétite résultant de l'oxydation de cette pentlandite;

— de l'heazlwoodite plus rare;

— de la chromite abondante, toujours fissurée et pénétrée par le matériel serpentineux, se présentant parfois en noyaux dans de la magnétite;

— enfin de la valleriite, identique à celle initialement découverte à

Kaveltorp (Suède) et se distinguant de celle des gîtes cuprifères par la faiblesse de son pouvoir réflecteur. Elle forme presque toujours une couronne autour des plages de pentlandite qu'elle pénètre souvent, et paraît nettement postérieure.

Corse. — Les échantillons provenant d'Olmetta et de Monte Maggiore, ont été confiés à l'auteur par le Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières; il y a été reconnu :

— de la heazlwoodite fréquente (confirmée par un diagramme de poudre effectué par le Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières ;

— de la pentlandite;

— de la pyrrhotine plus rare;

— de la magnétite avec ou sans exsolutions de spinelles, pouvant être faiblement martitisée ou plus ou moins transformée en maghemite;

— un ferronickel type awaruite pouvant être blanc ou blanc bleuté (il paraît alors plus récent), reconnaissable à son excellent poli, son fort pouvoir réflecteur et son inaltérabilité;

— de la valleriite en exsolutions dans la pentlandite, très analogue au point de vue optique à la valleriite des gîtes cuprifères;

— dans des fractures, quelques rares indices d'une autre valleriite, type Kaveltorp;

— du cuivre natif, souvent inclus dans le ferronickel;

— de la néodigenite assez rare;

— de la millerite, toujours en bordure de plages de pentlandite;

— enfin un alliage naturel or-argent, rarement rencontré dans des concentrés non magnétiques, riches en heazlwoodite.

Ce gîte apparaît donc très analogue à celui de Josephine County (Oregon) étudié par M. P. Ramdohr [1], et où toutes les espèces précédemment décrites avaient été signalées.

En définitive, l'association de minerais métalliques de nickel dans les péridotites serpentinisées, considérée jusqu'alors comme rare semble assez fréquente. L'heazlwoodite en particulier, qu'on ne connaissait qu'assez peu, et dans un petit nombre de gîtes, semble en fait assez répandue, puisqu'on a eu la chance de la rencontrer en quantité notable dans chacun de ces trois gisements. On ne saurait passer sous silence la présence simultanée de valleriite et de fer nickelé, elle aussi peu courante.

Un autre fait remarquable est la coexistence de ces trois espèces métalliques, constatée pour la première fois en Corse.

(1) P. Ramdohr, *Mineralogical Magazine*, 29, n° 211, Editorial Jubilee Number, décembre 1950.

(*Centre géologique de la France d'Outre-Mer, Châtenay-Malabry, Seine.*)

MINÉRALOGIE. — *Reconnaissance de certains minéraux du groupe de la kaolinite par microdiffraction électronique.* Note (*) de Mme **Agnès Oberlin** et M. **Cyril Tchoubar**, transmise par M. Jean Wyart.

L'analyse d'un échantillon à l'aide des rayons X, est un moyen usuel de reconnaissance des argiles. Cependant, cette méthode ne permet de déceler un minéral que lorsque celui-ci existe dans l'échantillon en quantité supérieure à quelques pour-cent. Dans le cas des mélanges d'argiles, une phyllite peut même rester invisible jusqu'à un rapport de 4 à 1 [1].

Parallèlement aux rayons X, on étudie le faciès des microcristaux à l'aide du microscope électronique. Mais, le faciès n'étant pas caractéristique d'un minéral, il est nécessaire d'employer la microdiffraction. Celle-ci devrait être une méthode de distinction des phyllites entre elles. Cependant, les diagrammes monocristallins des diverses argiles sont très proches les uns des autres et, jusqu'à présent, ils n'ont pas été utilisés comme moyen d'analyse.

De tels diagrammes sont caractérisés par la distribution pseudo-hexagonale des taches, leurs équidistances et leurs intensités. Nous examinerons successivement ces trois critères pour la kaolinite, le fireclay et la métahalloysite.

Considérons un faisceau d'électrons tombant sur un cristal de 20 à 100 Å d'épaisseur parallèlement à l'axe Oz; le diagramme, enregistré sur la plaque photographique, correspond au plan (001) du réseau réciproque.

Détermination des indices des taches. — Connaissant les valeurs des angles α, β, γ et des paramètres a, b, c, nous avons calculé les angles [(200), (020)], [(110), $(\bar{1}30)$] et [$(1\bar{1}0)$, (130)] pour les trois corps étudiés (précision : 30'). Le tableau I montre qu'il est possible de distinguer l'angle [(200), (020)] des deux autres dans le cas de la kaolinite et du fireclay, tandis que les trois angles sont égaux entre eux pour la métahalloysite.

Tableau I.

	Kaolinite [2].	Fireclay [3].	Métahalloysite [4].
[(200), (020)]	90°	90°	90°
[(110), $(\bar{1}30)$]	92°06'	91°35'	90°
[$(1\bar{1}0)$, (130)]	92°04'	91°35'	90°

Ce critère permet donc de placer, sans ambiguïté, les directions (200) et (020) sur les diagrammes de kaolinite et de fireclay et d'indicer les taches. De plus, ce critère permet déjà de distinguer la métahalloysite des deux autres argiles.

Équidistances inter-réticulaires. — Le tableau II montre la comparaison des d_{hk0} calculés par Brindley et coll. [2], [3], [4] pour la kaolinite, le fireclay et la métahalloysite.

L'erreur relative sur la mesure des distances entre les taches est voisine de 1 %. Or, on peut voir dans le tableau II que, pour tous les indices, les d_{hko} de la kaolinite et du fireclay diffèrent entre eux de moins de 1 %. L'étude des valeurs absolues des d_{hko} observés ne permet donc pas de distinguer de façon sûre les trois minéraux. Par contre, en classant les valeurs expérimentales des d_{hko} dans l'ordre du tableau, il est facile de mettre en évidence l'absence ou la présence de séries de valeurs identiques, car il suffit alors de vérifier l'égalité de deux distances sur un même diagramme.

TABLEAU II.

Indices.	d_{hko} calc. kaolinite.	d_{hko} calc. fireclay.	d_{hk} calc. métahalloysite
020	4,46$_0$	4,45$_7$	
$1\bar{1}0$	4,36$_0$	4,34$_8$	4,45$_1$
110	4,34$_9$		
$1\bar{3}0$	2,56$_1$	2,55$_2$	
130	2,54$_3$		2,57$_0$
200	2,48$_5$	2,49$_1$	
040	2,23$_0$	2,23$_2$	
$2\bar{2}0$	2,17$_8$	2,17$_4$	2,22$_5$
220	2,16$_1$		
$1\bar{5}0$	1,68$_6$	1,68$_1$	
150	1,67$_6$		
$2\bar{4}0$	1,66$_6$	1,66$_1$	
240	1,65$_4$		1,68$_2$
$3\bar{1}0$	1,63$_1$	1,63$_1$	
310	1,62$_7$		
060	1,48$_7$	1,48$_6$	
$3\bar{3}0$	1,45$_2$	1,45$_0$	1,48$_4$
330	1,43$_9$		
$2\bar{6}0$	1,28$_0$	1,27$_7$	
260	1,27$_1$		1,28$_5$
400	1,24$_3$	1,24$_6$	

Pour la kaolinite, toutes les valeurs sont différentes; dans le fireclay, certaines valeurs s'associent par paires; enfin, dans la métahalloysite, les équidistances sont groupées par séries de trois.

Intensités. — Nous avons calculé ([5]), pour les électrons, les intensités des taches *hko* dont la comparaison avec les valeurs expérimentales fournit le troisième critère de reconnaissance.

Discussion. — Initialement, nous avons choisi un faisceau d'électrons tombant sur un cristal mince, parallèlement à l'axe Oz. Le calcul du diamètre de la zone *hko*, pour les différentes épaisseurs, montre qu'elle apparaît seule sur les diagrammes ainsi obtenus et qu'elle comporte une quantité suffisante de taches pour rendre valable l'application des deux premiers critères (jusqu'à l'indice 400, par exemple). Nous allons étudier,

à présent, l'effet de l'inclinaison du faisceau d'électrons par rapport à l'axe Oz (le cas de la métahalloysite ne sera pas envisagé car on est toujours en présence d'une seule zone *hk*.).

Nous avons calculé l'allongement maximum des nœuds du réseau réciproque correspondant à un diagramme à trois dimensions. Pour conserver, dans ce cas, la zone *hko* jusqu'à la tache 400 incluse, l'inclinaison maximum permise du faisceau par rapport à l'axe Oz est très faible ($\#$ 3°). Elle ne change donc les valeurs des angles et des équidistances entre taches que dans de faibles proportions (1,4 % pour une épaisseur de trois feuillets; inférieure à 1 % pour une épaisseur égale ou supérieure à quatre feuillets). Si l'inclinaison du faisceau devient supérieure à 3°, des nœuds d'indice *hkl* pourront apparaître sur le diagramme. Leur détermination ne serait possible que si l'on connaissait l'angle exact du faisceau avec le cristal. Le nouveau type de diagramme obtenu pourrait conserver une répartition pseudo-hexagonale des taches, mais ne pourrait pas conserver *l'ensemble* des trois critères. Or, jusqu'à présent, l'orientation du microcristal dans le microscope électronique est indéterminée et non modifiable. Il faut donc opérer statistiquement et ne conserver que les diagrammes pour lesquels l'ensemble des trois critères est satisfait. Ceci étant admis, la validité du travail ne dépend plus que de la précision des mesures expérimentales. Pour augmenter cette précision, les diagrammes sont fortement agrandis optiquement (grandissement 10). Dans ce cas, il est facile de déceler la présence d'un ou plusieurs angles droits (sans toutefois pouvoir mesurer la valeur des angles différents de 90°). En outre, il est facile de classer les distances entre taches dont on connaît l'indice et de déterminer la présence ou l'absence de séries de valeurs identiques.

Ces deux critères, joints à l'étude des intensités, permettent de déterminer, sans ambiguïté, la présence de kaolinite, de fireclay ou de métahalloysite dans un échantillon.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) L. BRAMAO, J. G. CADY, S. B. HENDRICKS et M. SWERDLOW, *Soil. Sc. U. S. A.*, 73, n° 4, 1952, p. 273-287.
(2) G. W. BRINDLEY et K. ROBINSON, *Min. Mag.*, 27, 1946, p. 242-253.
(3) R. H. S. ROBERTSON, G. W. BRINDLEY et R. C. MACKENZIE, *Amer. Miner.*, 39, 1954, p. 118-139.
(4) G. W. BRINDLEY et K. ROBINSON, *Min. Mag.*, 28, 1948, p. 393-428.
(5) A. OBERLIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1658.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations nouvelles sur les croissants et sinuosités de plage.* Note de M. **François Arbey**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Confirmant les travaux de A. Rivière et S. Vernhet, ces observations précisent que les mécanismes formateurs des croissants et des sinuosités de plage sont totalement différents et montrent l'influence des sinuosités sur la morphologie des fonds sous-marins adjacents.

En trois points de la côte des Maures (*fig.* 1) il m'a été possible de mettre en évidence des phénomènes qui confirment et complètent les études antérieures de plusieurs auteurs [1].

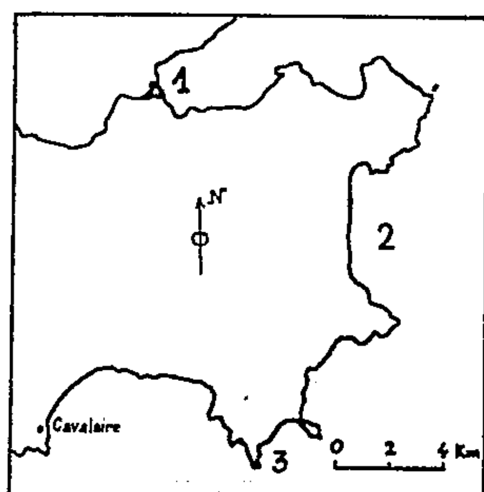


Fig. 1.

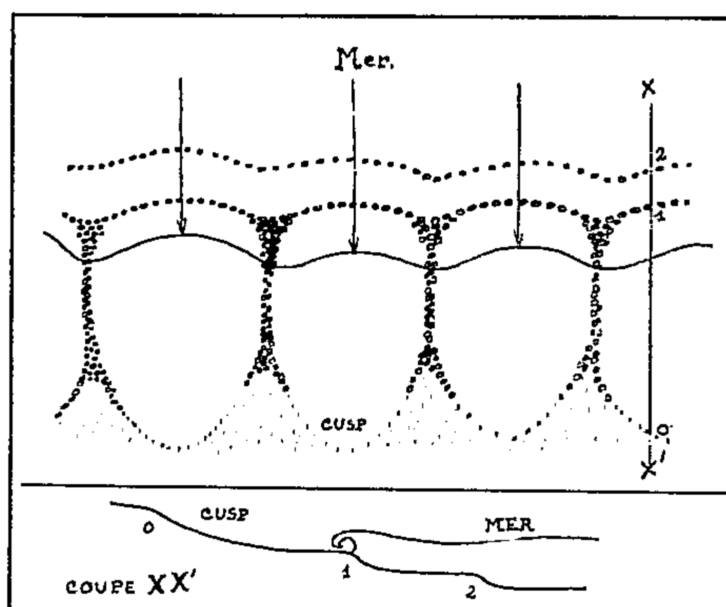


Fig. 2.

Fig. 1. — 1, Plage de Grimaud; 2, Anse de Pampelonne; 3, Baie de Briande.
Fig. 2. — Croissants de plage réguliers.

La granulométrie des croissants de plage (beach-cusps) est très particulière aux pointes et leur longueur d'onde est faible. J'ai pu observer, sur la plage de Grimaud (*fig.* 1, n° 1), des croissants de petite taille (10 à 150 cm), à la courbure très accentuée. Le cône de déjection [2] y prenait la forme d'une structure plate prolongeant le fond du croissant et se terminant vers le large par un talus en forme de croissant (*fig.* 2) dont le tracé convexe était plus accusé que celui de la partie haute du croissant. Lors du déferlement (up-swash), les éléments sableux sont entraînés vers l'intérieur du croissant et lors du courant de retour (back-swash) descendent et se déposent en formant un talus arrondi dont la convexité est tournée vers la mer. Les talus correspondant aux croissants successifs se réunissent pour former le talus de déferlement de la plage.

Sur la plage de Grimaud, abritée au fond du golfe de Saint-Tropez, ces petits croissants prenaient naissance dans des sinuosités en fin d'évolution : dans celles-ci, les courants de « déchirement » (rip-currents) cessent de se produire par suite du parallélisme des vagues déferlantes avec le contour de la sinuosité. L'étude des photographies aériennes de

cette plage et la plongée sous-marine montrent l'existence, en face de ces sinuosités mortes (d'une longueur d'onde de 100 m), d'une ride sous-marine sinueuse dont les contours sont orientés en sens inverse de celui des sinuosités (*fig.* 3). Dans la partie centrale de celles-ci la ride s'écarte largement du talus de déferlement correspondant aux petits croissants.

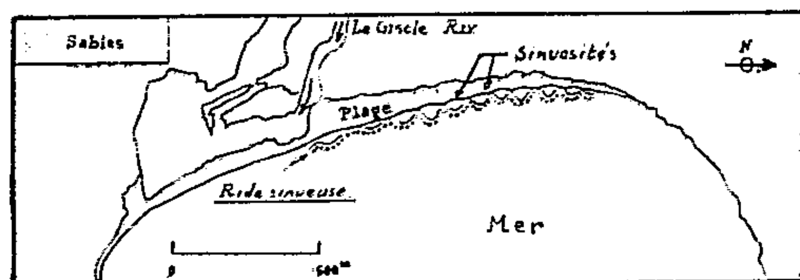


Fig. 3.

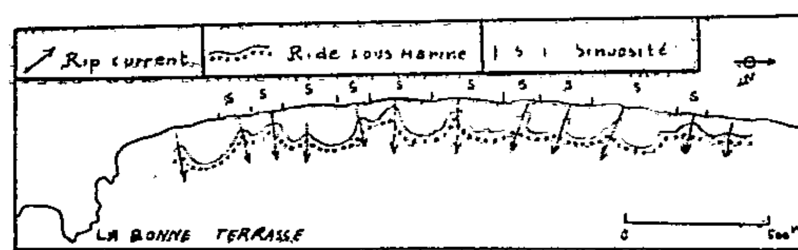


Fig. 4.

Fig. 3. — Sinuosités mortes de la plage de Grimaud (d'après photographies aériennes).
Fig. 4. — Sinuosités de la plage de Pampelonne (d'après photographies aériennes).

J'ai pu observer à deux reprises l'apparition de ces petits croissants lorsque, par mer calme, les lames du sillage d'un navire passant à proximité atteignirent obliquement le rivage. Au moment où l'agitation provoquée commençait à se calmer, la masse sédimentaire mise en suspension se fragmentait en se déposant en des points d'énergie minimale ([3]). Pour ce qui est de la ride sinueuse, nous pouvons remarquer que le sable qui forme le talus convexe des petits croissants n'est pas difficile à mettre en mouvement par le déferlement; par contre, en ce qui concerne les sinuosités, j'ai pu constater que le courant de retour ne peut mettre en mouvement le stock sableux à faire correspondre aux sinuosités. Il est cependant probable que lors des fortes houles de tempêtes, ce courant de retour a une action sur la ride et qu'il contribue à lui donner la forme décrite : la ride s'éloigne de la sinuosité en son centre en lui restant liée aux extrémités.

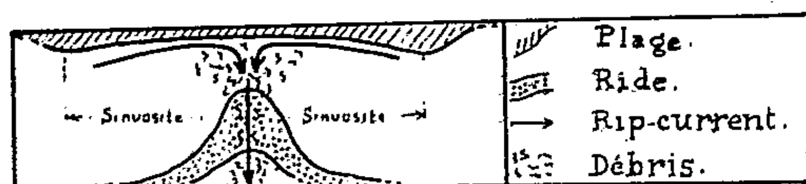


Fig. 5.

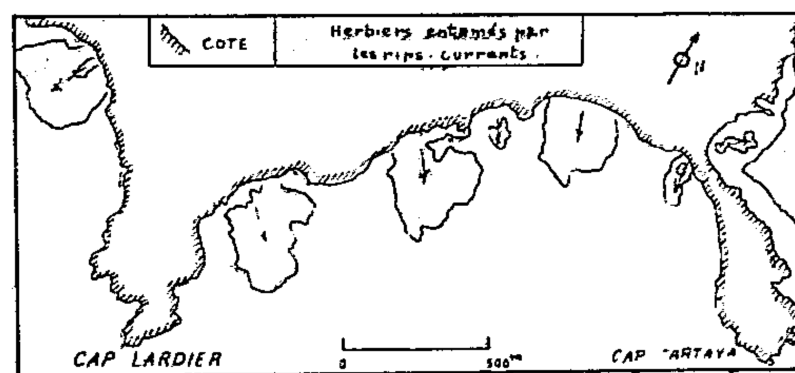


Fig. 6.

Fig. 5. — Détail d'une des sinuosités de la plage de Pampelonne.
Fig. 6. — Sinuosités rocheuses de la baie de Briande (d'après photographies aériennes).

Les sinuosités sont presque permanentes dans l'anse de Pampelonne. Leurs courants de « déchirement » sont marqués, soit par l'écume entraînée vers le large, soit par des traînées de débris de posidonies. Ces courants sont normaux à la côte et suivent l'axe des sinuosités. Par la plongée, j'ai constaté que ces axes, jalonnés par l'abondance des débris entraînés,

étaient souvent creusés au départ des courants de déchirement. Les photographies aériennes confirment ces constatations et révèlent par l'allure des fonds l'existence d'une ride festonnée dont les pointes s'avancent vers le rivage dans l'axe des sinuosités (*fig.* 4). Ces pointes correspondent au dépôt du sable entraîné vers le large par les courants de déchirement. La butte ainsi formée a tendance à s'accroître vers le rivage; elle est érodée sur son flanc opposé (face au large) par le même courant de déchirement qui la forme, entraînant au loin les débris de posidonies (*fig.* 5).

La baie de Briande enfin présente des anses rocheuses donnant aussi naissance à des courants de déchirement (*fig.* 6). La plongée sous-marine et l'étude des photographies aériennes montrent que ces courants gênent peut-être le développement des posidonies ou, entraînant du sable, amènent un dégagement d'aires étendues dans l'herbier. Ces anses ont donc une action hydrodynamique assimilable à celle des sinuosités, mais il est bien évident que leur morphologie fixée par la topographie du rivage ne peut évoluer vers l'état final d'équilibre (4).

(1) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 659; S. Vernhet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 336; A. Guilcher, *Bull. Soc. géol., Fr.*, 19, 1949, p. 15-30.

(2) S. Vernhet, *Thèse*, Paris, p. 8.

(3) A. Rivière, *Bulletin d'Information du Comité Central d'Océanographie et d'Études des côtes*, 9, n° 8, septembre-octobre 1957.

(4) S. Vernhet, *loc. cit.* (1).

SÉDIMENTOLOGIE. — *Quelques précisions sur les croissants de plage et les sinuosités dans la région de Saint-Aygulf* (*Var*). Note de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les sinuosités de plage sont nettement influencées par les conditions océanographiques locales, elles peuvent migrer; les croissants de plage peuvent se former sur des grèves à granulométrie homogène. La transformation de ces croissants en sinuosités est peut-être possible.

La longue plage de Saint-Aygulf, orientée Nord Nord Est-Sud Sud Ouest, limitée au Nord par l'embouchure de l'Argens et au Sud par les rochers de Saint-Aygulf est caractérisée par les faits suivants (*fig.* 1) :

elle est pratiquement perpendiculaire aux vents opposés et régnants (vent de Sud-Est et mistral);

elle est restée longtemps en état d'équilibre, mais commence à s'éroder à la suite de prélèvements effectués dans sa partie nord, le transport des sédiments le long de la côte se fait alternativement du Nord au Sud et réciproquement.

J'y ai étudié les croissants de plage (beach-cusps) et les sinuosités (au sens de A. Rivière et S. Vernhet) [1].

En ce qui concerne les sinuosités, elles peuvent être définies par trois facteurs : leur nombre, l'amplitude et la longueur d'onde (*fig.* 2).

L'amplitude moyenne par beau temps est de 6 à 7 m, la longueur d'onde étant de 100 à 150 m.

Au cours du mois d'août 1957 j'ai pu noter l'évolution suivante :

	Vent.	Nombre de sinuosités.
Août 1957	nul	22
» »	Sud-Est fort	12
» »	» »	9

A partir du 11 août, il y eut une inversion du vent et le mistral fit son apparition jusqu'au 27 août.

Dans la période du 11 au 27 j'ai constaté :

la constance du nombre des sinuosités (9), mais la diminution de leur amplitude. L'amplitude par mistral semble se stabiliser autour de 5 m;

l'égalisation générale de la pente du talus de plage (10 à 12°);

la disparition du talus de déferlement.

Le 27 août la houle diminue beaucoup et des croissants de plage se forment très rapidement dans la partie sud de la plage. Ces croissants sont d'ailleurs constitués uniquement de sable.

Le lendemain, la tempête est terminée et le nombre des sinuosités remonte à 12.

En avril 1958, j'ai observé des phénomènes analogues, dus également à une inversion dans la direction des vents, mais les croissants formés au moment de la diminution de vitesse du vent de Sud-Est ont disparu et ont été remplacés par une série d'ondulations de très faible amplitude (2 à 3 m).

Toutefois, je n'ai pas observé la transformation des croissants en ondulations, mais seulement le remplacement, en une nuit, dans la même partie de la plage, de l'un par l'autre.

Enfin, dernier phénomène observé : la migration des sinuosités.

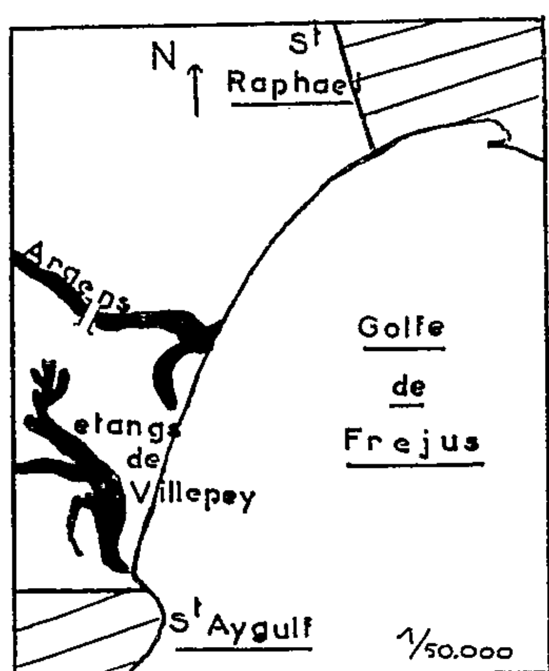


Fig. 1.

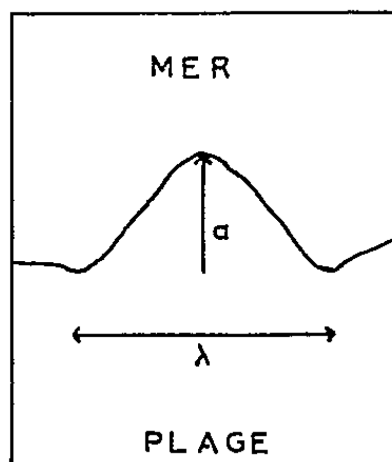


Fig. 2.

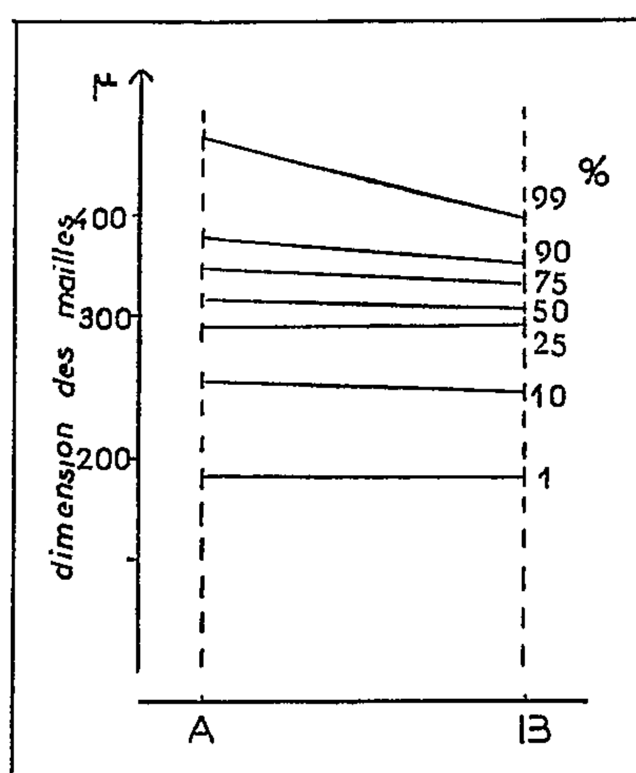


Fig. 3.

Fig. 1. — Région de Saint-Aygulf (Var).

Fig. 2. — Sinuosité de plage.
a, amplitude; λ, longueur d'onde.

Fig. 3. — Comparaison granulométrique de deux échantillons d'un croissant de plage sableux.
A. Zone frontale légèrement plus grossière.
B. Zone postérieure.

A ce propos on peut essentiellement noter que ce déplacement est lié au transport littoral et que dans une période de temps plus ou moins longue, certaines sinuosités conservent leur position tandis que, entre ces sinuosités fixes, d'autres se déplacent.

Ces formations fixes sont d'ailleurs les sinuosités d'amplitude maximale (jusqu'à 10 à 12 m). Les sinuosités migratrices, quant à elles, sont souvent dissymétriques.

Ces observations nous mènent aux conclusions suivantes :

En ce qui concerne les croissants :

1° ces formations, à Saint-Aygulf, se forment toujours, comme A. Rivière l'a souvent constaté, au moment de la décroissance de la houle; ils se construisent quand l'énergie de la mer diminue ([2]);

2° les croissants de plage observés ici sont constitués uniquement de sable. Ceci est dû au fait que la granulométrie de la plage est très homo-

gène et montre que l'hétérogénéité granulométrique n'est pas obligatoire pour la formation de ces croissants. L'étude granulométrique de ces croissants laisse apparaître une très faible différence entre la zone frontale (où classiquement on trouve des cailloutis et des galets) et la zone postérieure plus fine (*fig.* 3), mais faute d'échantillons plus nombreux je ne puis assurer que cette différence soit constante.

Par contre et ceci est constant, les minéraux lourds se concentrent en un liséré dans la zone normalement plus grossière, ce qui montre que le mécanisme de formation de ces croissants est le même que celui classiquement décrit pour les croissants normaux.

En ce qui concerne les sinuosités :

1° ces formations, à l'opposé des croissants, correspondent à une phase d'érosion d'une plage et persistent lors de la phase d'équilibre qui suit;

2° leur nombre et leur amplitude sont très nettement liés aux conditions océanographiques locales;

3° leur déplacement peut être considéré comme un critère supplémentaire pour les distinguer des croissants de plage qui eux ne migrent pas;

4° ajoutons que leur existence semble, dans cette région, être liée à l'orientation des grèves. En effet, sur la plage de Fréjus, qui au Nord de l'Argens, continue la plage de Saint-Aygulf, je n'ai jamais observé de sinuosités. Or cette plage est beaucoup plus protégée. Les sinuosités se formeraient de préférence sur des plages grandes et exposées aux vents.

Enfin la coexistence de ces deux formations, croissants de plage et sinuosités, est possible.

(1) A. Rivière, *Bulletin d'Information du Comité Central d'Océanographie et d'études des côtes*, 9, n° 8, septembre-octobre 1957; S. Vernhet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 336.

(2) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 659.

GRAVIMÉTRIE. — *Grandes variations de pesanteur dans la région des Alpes occidentales.* Note (*) de Mlle **Suzanne Coron**, présentée par M. Pierre Tardi.

L'épaisseur de l'écorce terrestre ne semble pas suivre la dissymétrie du relief et paraît présenter un maximum vers l'arc briançonnais.

Deux campagnes gravimétriques spéciales faites en collaboration avec J. Martin ont permis de compléter les cartes générales des Alpes et du Sud-Est établies par le Père Lejay (1). Les valeurs de g récemment observées ont été calculées à partir de la station de Chambéry, rattachée au réseau national; leur précision relative est de l'ordre de 0,2 mgal.

Pour les régions suisse et italienne, on a utilisé après quelques corrections apportées à la densité ou aux valeurs de référence, les résultats de Niethammer (2) et de M. Cunietti (3).

De l'étude de la carte des anomalies de Bouguer calculées avec une précision voisine du milligal (*fig.* 1), on peut tirer les remarques suivantes :

1° *Le déficit de masse en dessous du géoide* est incontestable sous les Alpes (— 150 mgal); il est, en première approximation, *indépendant des conditions locales* (vallées, cols) : à Chamonix (1038 m) l'anomalie est — 144 mgal, à la station de l'Aiguille du Midi (3 777 m) elle est — 150 mgal. Les valeurs minimales (— 162, — 158 mgal) sont lues aussi bien à Morgex (922 m) qu'au Grand Saint-Bernard (2 450 m).

Cette régularité des anomalies est améliorée par les corrections de relief qui sont importantes et très variables (9 mgal aux cols du Frêne, de l'Iseran ou du Lautaret; 39 mgal à Saint-Jean-de-Maurienne; 96 mgal à l'Aiguille du Midi); on notera qu'aucun désaccord n'apparaît entre la densité moyenne utilisée (2,67) et les densités superficielles.

2° Ce déficit est situé à une grande profondeur (variation lente des anomalies et minimum important). De plus, en France, les *anomalies de Bouguer sont fonction de l'altitude moyenne* de la région environnant chaque point d'observation, comme on l'a déjà dit (4).

Les anomalies isostatiques d'Airy (30 km) restent voisines de zéro, exception faite de la bande positive en bordure de la plaine du Pô.

3° Toutefois, la correspondance entre altitudes et anomalies n'est pas parfaite. D'une part, l'écart des points représentatifs du graphique cité (4) est lié à la position géographique des stations (altitude trop forte d'environ 500 m pour les points à la frontière Est ou proches de l'Embrunais et du Dévoluy...).

D'autre part, le *minimum de pesanteur ne correspond pas aux régions les plus élevées*; il coïncide avec l'axe AA' équidistant des courbes hypsomé-

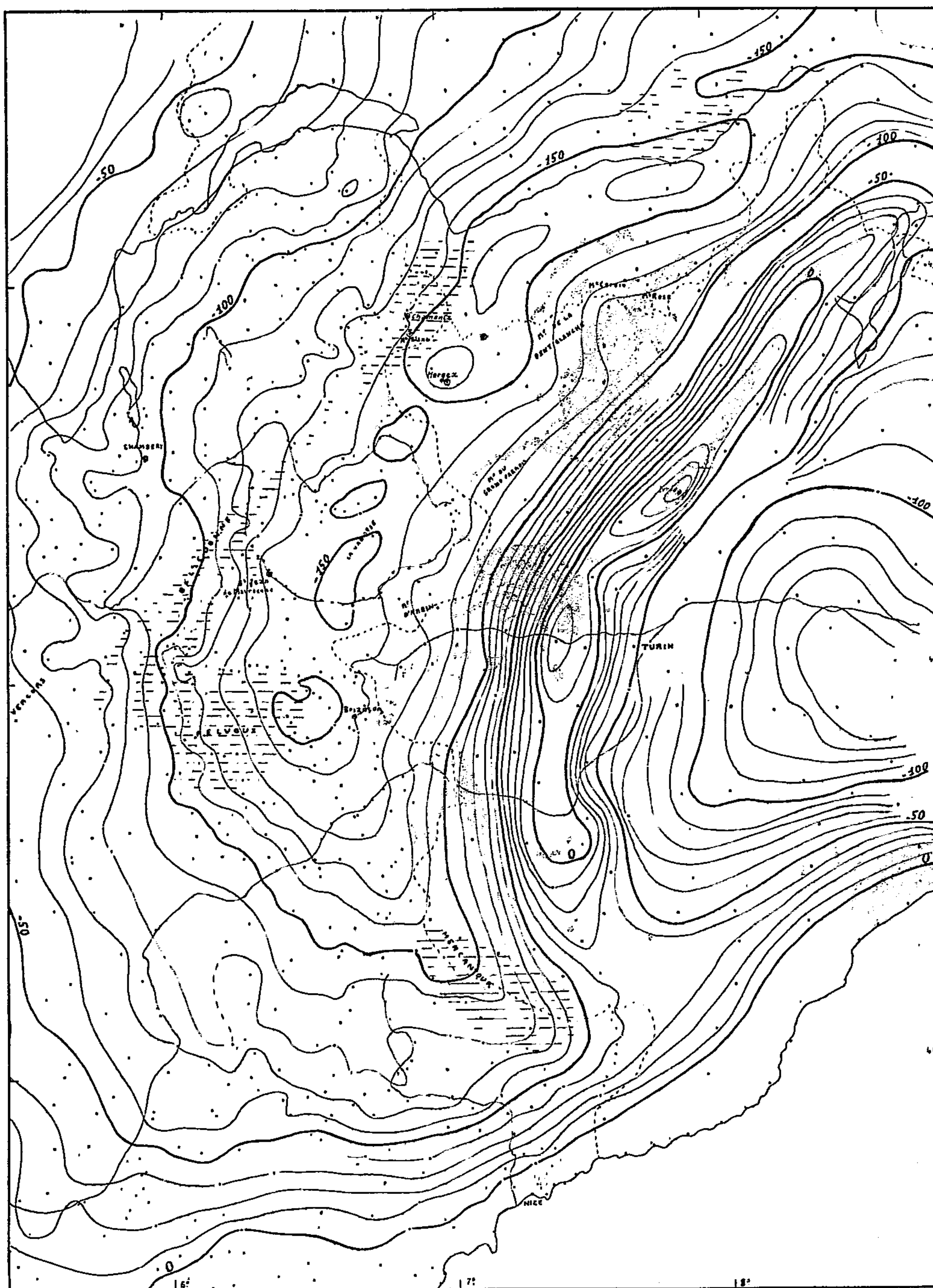


Fig. 1. — Carte d'anomalies de Bouguer calculées avec la densité unique 2,67 et exprimées en milligals. Les corrections topographiques ont été considérées sur un rayon de 167 km autour de chaque point d'observation (indiqué sur la carte).

triques généralisées de 1000 m (*fig.* 2). L'épaisseur de l'écorce terrestre sous les massifs internes ne semble pas en rapport avec le relief élevé; le minimum qui persiste sur la carte isostatique est, de ce fait, déplacé vers l'Ouest, entre la Vanoise et l'Aar.

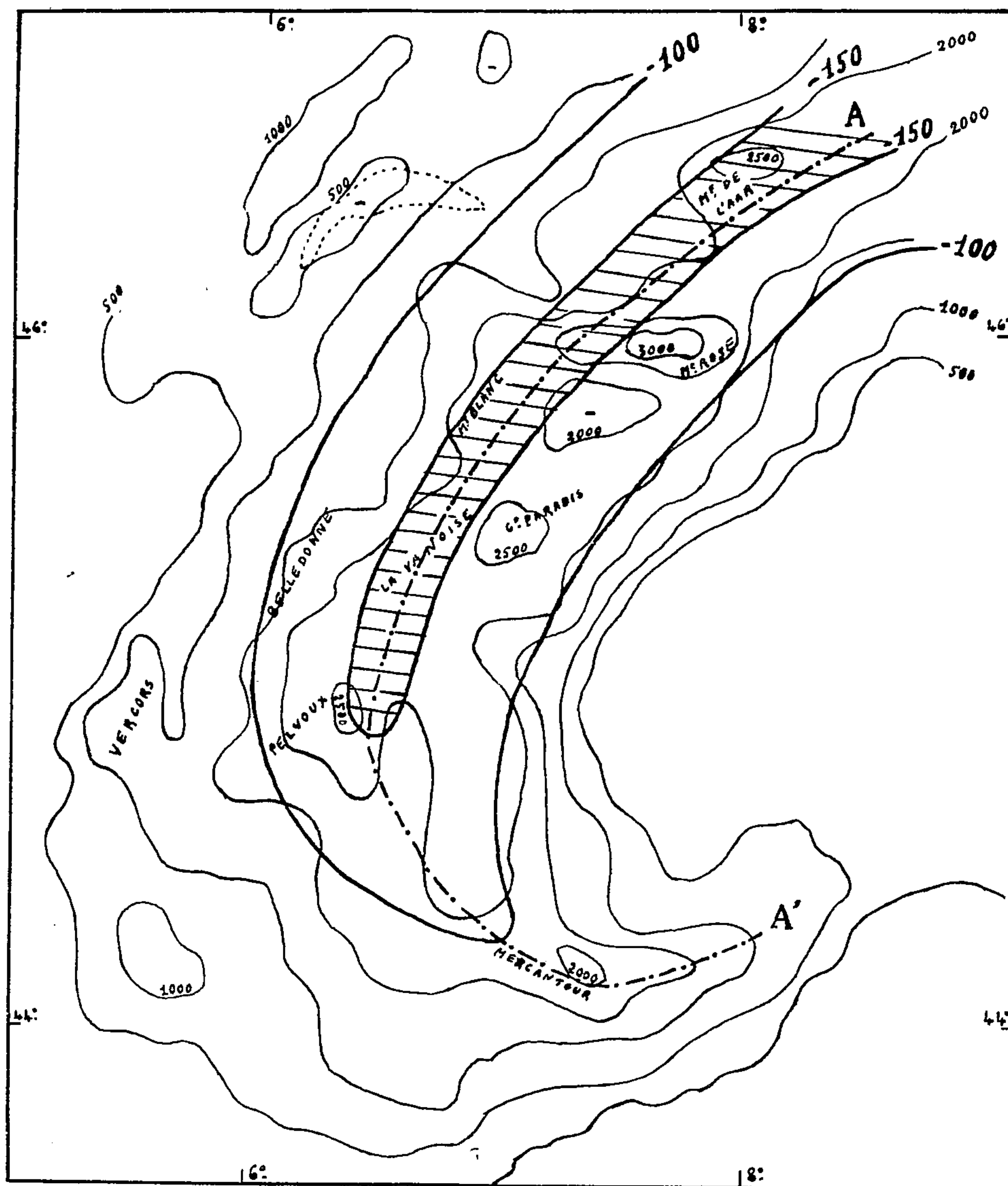


Fig. 2. — Les isanomales de — 100 et — 150 mgal ont été régularisées d'après la carte précédente. Les courbes hypsométriques de 500 en 500 m ont été tracées à partir de la carte d'altitudes moyennes au 1/2 000 000, évaluées pour des carrés d'environ 20 km de côté.

(*) Séance du 4 mai 1959.

(1) *Mesures de pesanteur dans le Sud-Est de la France en* 1941 *et en* 1942, Comité National français de Géodésie et Géophysique, 1942.

(2) *Astronomisch-geodätische Arbeiten in der Schweiz*, 1921.

(3) *Boll. di Geod.*, n° 3, 1952.

(4) S. Coron, *Sciences de la Terre*, 2, n° 4, 1954.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur l'établissement du régime d'été de la circulation stratosphérique entre* 20 *et* 30 km *au voisinage de la latitude* 45° N. *Caractère anormalement précoce de l'année* 1959. Note de M. **Georges Barbé**, présentée par M. André Danjon.

Le renversement d'été (d'Ouest en Est) de la circulation stratosphérique entre 20 et 30 km a été en 1959 de près de deux mois en avance sur la date normale supposée de ce renversement : le début du mois de mai. Il semble possible de relier à ce phénomène le caractère anormal de la circulation au voisinage du sol et de la précocité en 1959 du printemps.

Le renversement « d'été » d'Ouest en Est de la circulation stratosphérique élevée est un phénomène connu (1). La date « normale » de ce renversement aux latitudes moyennes ne peut encore, par contre, faute de mesures appropriées, être fixée; on s'accorde généralement sur le début du mois de mai (2), (3), (4) pour les latitudes moyennes.

Nous disposons, sur le vent en altitude, de mesures de précision définie et relativement élevée (5) pour la période février à mai inclus des trois années successives 1957, 1958 et 1959 à raison de 10 à 25 sondages par mois atteignant ou dépassant l'altitude de 30 km.

Ces sondages ont été effectués à Trappes, près de Paris (lat. 48° N), sauf entre le 15 janvier et le 15 février 1959 où ils ont eu lieu dans la haute vallée de la Durance (lat. 44° N).

Si les années 1957 et 1958 sont sensiblement « normales » et comparables entre elles pour l'époque du renversement au Secteur Est du vent entre 20 et 30 km d'altitude, *par contre l'année* 1959 est « *en avance* » *de près de deux mois sur la* « *normale* » (*estimée*) :

Le vent entre 20 et 30 km d'altitude s'établit au secteur Est dès le début du mois de mars 1959; il s'agit bien là du renversement saisonnier, car les vents de secteur Est, dont la fréquence en mars est plus du double de celle des vents de secteur d'Ouest, ont une fréquence de 20 fois supérieure à celle des vents d'Ouest en avril et sont pratiquement les seuls existants dans la couche intéressée entre le 1er et le 20 mai.

Le tableau I et les figures 1 à 4 justifient les affirmations qui précèdent.

Ce résultat présente l'intérêt pratique suivant :

On peut admettre, semble-t-il, tout d'abord que la circulation stratosphérique élevée, à l'intérieur de la couche 20-30 km a un caractère « planétaire », c'est-à-dire que cette circulation est surtout directement influencée par les différents rayonnements en provenance du soleil et des espaces interstellaires.

Il semble, de plus, légitime d'admettre que cette circulation influe — peut-être d'une façon dominante — sur la circulation des couches atmoshpériques inférieures : sur la circulation troposphérique, et d'une

façon plus générale, sur les caractères « climatiques » des saisons d'une année déterminée.

La démonstration expérimentale que cette circulation — dans ses traits dominants qui sont liés aux caractères astronomiques de la planète

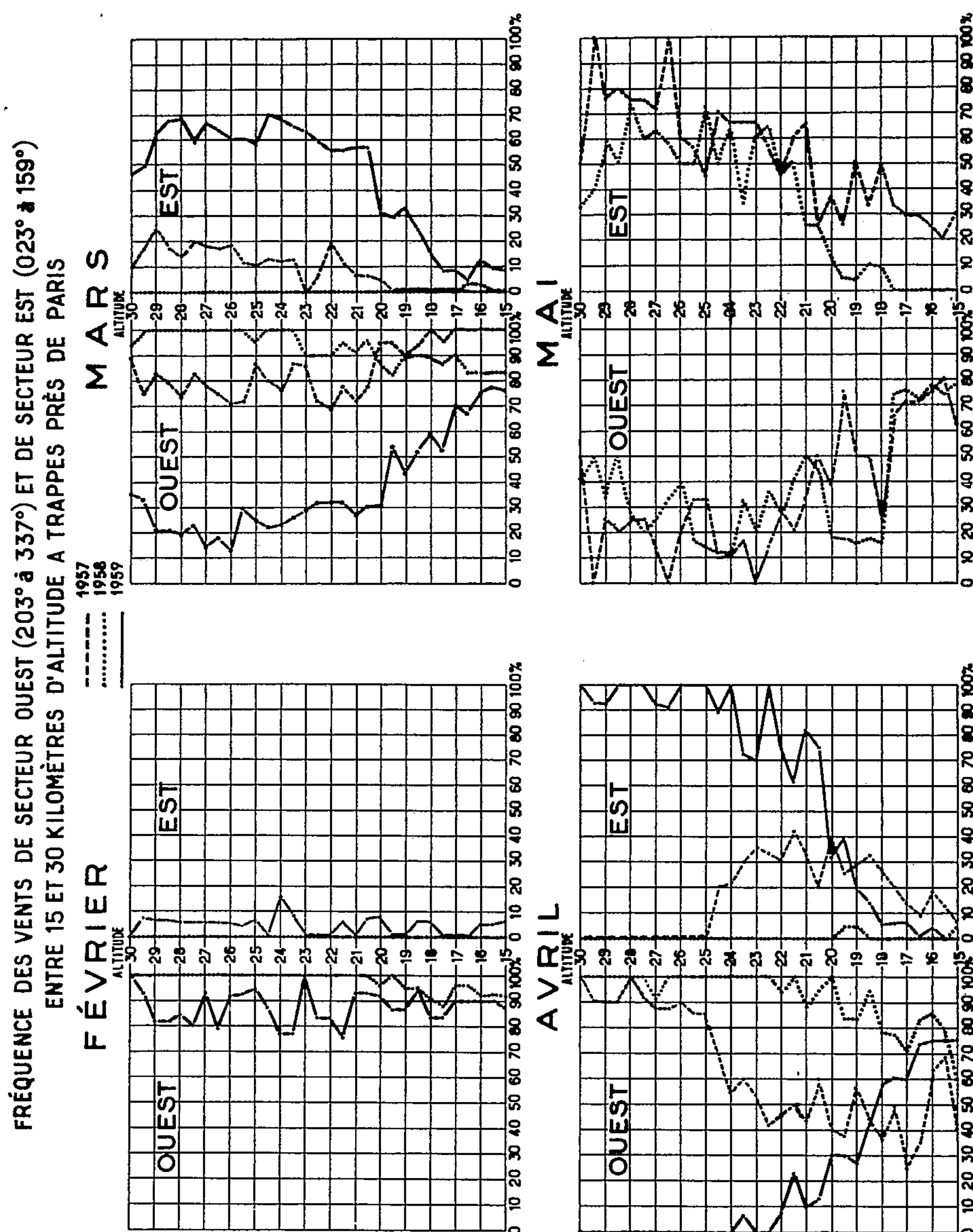


Fig. 1.

terre, et essentiellement à l'obliquité du plan de l'écliptique est « anormale » durant certaines années telle que l'année 1959, entraîne, semble-t-il, une approche nouvelle de l'important problème pratique de la prévision météorologique saisonnière — problème resté jusqu'à ce jour sans solution acceptable.

En fait, il est, dès maintenant, apparent — par l'avance de la végétation par exemple — que le printemps 1959 a été précoce et chaud.

Nous rappellerons que les mesures à haute altitude — vers 15 km — faites dans les régions arctiques ([6]) ont démontré expérimentalement que le réchauffement marquant la fin de l'hiver arctique — phénomène massif et brutal — présente une variabilité dans le temps comparable à celle de l'établissement du régime d'été de la circulation stratosphérique élevée à nos latitudes.

En 1954-1955, ce réchauffement a eu lieu entre le 1er et le 15 janvier, en 1955-1956 entre le 15 et le 30 mars, en 1956-1957 entre le 1er et le 15 février.

TABLEAU I.

Nombre d'observations sur le vent en altitude entre 20 *et* 30 km *de* 500 *en* 500 m *à Trappes près de Paris en* 1957, 1958 *et* 1959.

	Janvier			Février			Mars			Avril			Mai		
Année	Ouest	Est	Est/Ouest (%)	Ouest	Est	Est/Ouest (%)	Ouest	Est	Est/Ouest (%)	Ouest	Est	Est/Ouest (%)	Ouest	Est	Est/Ouest (%)
1957...	-	-	-	-	-	-	255	40	16	144	21	15	28	77	275
1958...	231	0	0	329	0	0	402	0	0	310	0	0	83	109	130
1959...	188	91	48	263	16	6	120	279	232	11	221	200	jusqu'au 20 mai estimé > 2000 %		

1° Secteur Ouest de 203 à 337°, secteur Est de 023 à 159°.
2° Les vents de secteur Nord (338 à 022°) et de secteur Sud (160 à 202°) sont exclus.
3° Les vents faibles de force inférieure à 5 m/s sont exclus.

(1) R. J. Murgatroyd (1957), *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 83, 1957.
(2) G. D. Barbé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2025.
(3) *Upper Air Data*, Meteorological Office London, 1958-1959, Lerwick, Larkwill, Malta.
(4) Flohn, *Beit. z. Phys. d. F. Atmo.*, 31, 1959, p. 217-243.
(5) G. D. Barbé, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3266; *J. Scient. Météor.*, n° 38, avril-juin 1959.
(6) Warren L. Godson et Roy Lee, *Beit. z. Phys. d. F. Atmo.*, 31, nos 1-2, 1958.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évolution nucléaire du* Spongospora *qui produit les tumeurs des racines du Cresson.* Note de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Le plasmode du *Spongospora* du Cresson résulte de la fusion des myxamibes uninucléées qui mélangent d'abord leurs cytoplasmes (plasmogamie), ensuite de l'accouplement des noyaux disposés par paires (caryogamie). Aucune division n'a lieu ni dans les myxamibes ni dans le jeune plasmode avant celle des noyaux diploïdes.

La maladie du Cresson appelée « crook root » qui sévit depuis peu en France et se caractérise par une déformation des racines qui se renflent et se tordent, a été identifiée par D. M. Spencer et H. H. Glasscook à un *Spongospora*, champignon inférieur appartenant au groupe des Archimycètes.

Pour J. A. Tomlinson [1], il s'agirait d'un *Spongospora subterranea* (Wallr.) Lager f. sp. *Nasturtii*, parasite du *Nasturtium officinale* R. Br. et de l'hybride *Nasturtium uniseriatum* Howard et Manton × *N. officinale* R. Br.

A notre connaissance, aucune étude cytologique n'a été faite jusqu'ici sur ce parasite du Cresson. Aussi, allons-nous résumer dans la présente Note nos observations, en les comparant à celles faites par d'autres auteurs sur le *Spongospora subterranea* qui produit la galle poudreuse de la pomme de terre. Disons tout de suite que les travaux faits sur le développement de ce dernier ne sont pas complets et que les descriptions des divisions nucléaires sont plutôt confuses.

Dans la maladie du Cresson, le champignon pénètre dans les cellules superficielles de la racine sous forme d'amibes ou myxamibes uninucléées. Une ou plusieurs de ces dernières peuvent envahir la même cellule. D'abord éloignées les unes des autres, les amibes se rapprochent, entrent en contact, leurs limites deviennent invisibles et elles finissent par se confondre en une masse multinucléée, le jeune plasmode. Parfois, deux, trois ou plusieurs plasmodes peuvent coexister dans la même cellule. Souvent, ceux-ci semblent confluer en une masse commune, mais, en réalité, chacun d'eux conserve son individualité qui se révèlera plus tard par l'état différent des noyaux. Lorsque l'amibe se trouve sans partenaire, au bout d'un certain temps elle s'arrondit, s'enkyste et finit par se désagréger. Pour que cette unité puisse survivre et évoluer, il faut qu'elle s'intègre dans la masse du plasmode qui représente l'appareil végétatif.

La fin de cette vie végétative est annoncée par la disposition des noyaux par couples d'abord et par leur fusion ensuite. Les noyaux de fusion, dont la taille est deux fois plus élevée que celle des noyaux qui se sont fusionnés, passent par un court temps de repos qui se manifeste par une déchroma-

tinisation nette et qui caractérise, en général, les noyaux à ce stade. C'est probablement cet aspect qui a été désigné par les auteurs comme le stade akaryote. Ces derniers pensaient qu'à ce moment la chromatine était expulsée du noyau sous forme de granules, les chromidies ou les globular-bodies de Kunkel.

D'après Osborn, les vieux noyaux disparaissent pendant le stade akaryote ou transitoire et de nouveaux noyaux (les « reconstructed nucleus » de Cook) se formeraient à leur place et se disposeraient par paires pour se fusionner. Mais cette fusion n'a pas été vue, elle n'a été que présumée en raison du fait que les auteurs ont rencontré des noyaux côte à côte.

Les noyaux diploïdes ne tardent pas à se diviser. A partir de ce moment, qui marque l'approche de la sporulation, le plasmode devient un sporange. Aucune division n'a lieu avant celle des noyaux de fusion, ni dans le jeune plasmode, ni dans les myxamibes.

L'évolution du *Spongospora* du Cresson montre de nombreux points communs avec celle de l'espèce voisine, le *Plasmodiophora Brassicæ* que nous avons étudié précédemment ([2]).

La première division des noyaux de fusion est une méiose semblable à celle des champignons supérieurs. A la fin de la prophase, les huit chromosomes sont très faciles à compter, surtout après la réaction nucléale de Feulgen. Après la disjonction des gemini, les anaphases montrent seize petits chromosomes disposés en deux lots sur les fibres fusoriales. Les fuseaux ne portent ni centrosomes ni fibres astériales à leurs pôles. Ces éléments qui ont longtemps préoccupé les anciens et que la plupart des auteurs modernes ne reconnaissent plus, correspondent, lorsqu'ils sont présents au voisinage des pôles, à des mitochondries ou à des précipitations vacuolaires. Quant aux fibres astériales, elles ne représentent que des trabécules cytoplasmiques qui relient les noyaux entre eux.

Les noyaux-fils issus de la méiose se divisent à leur tour. Ces divisions ordinaires ne présentent aucun caractère particulier. Une troisième division suit de près. Cette dernière a été signalée par Kunkel. Horne et nous-même l'avons trouvée également chez le *Plasmodiophora Brassicæ* et Cook chez *Ligniera.*

Toutes ces divisions sont simultanées. Lorsque le sporange est constitué de plusieurs plasmodes, ceux-ci gardent leur individualité, démontrée par les stades différents de leurs noyaux. Ainsi, nous avons trouvé, dans le même sporange, des îlots, à nombre de noyaux variables, en métaphase ou en anaphase, alors que, dans le segment voisin, les noyaux sont au repos.

Après la troisième division, le cytoplasme se segmente autour des noyaux pour délimiter de petites cellules, souvent disposées en files. Ces cellules, uninucléées, s'arrondissent et s'entourent d'une membrane mince et lisse. Dans les sporanges mûrs, les spores sont agglomérées en balles (spores-balls) plus ou moins régulières. On en trouve une ou plusieurs, suivant le nombre de plasmodes que le sporange contenait. Les balles

sont séparées par des espaces décrits par les auteurs comme des canaux, fissures ou dépressions et qui impriment au sporange une structure spongieuse.

Les spores peuvent se conserver un certain temps. Au moment de la germination, leur contenu s'échappe en une petite masse amiboïde, uninucléée, la myxamibe douée de mouvements. Ces derniers sont exécutés grâce à des prolongements ou pseudopodes décrits comme cils ou flagelles.

Ces myxamides qui représentent les éléments d'infection et de propagation de la maladie, en quittant l'enveloppe sporale laissent les sporanges remplis de spores vides qui confèrent un aspect caractéristique à cette espèce. Les spores, les myxamibes et le jeune plasmode représentent le stade haploïde, le plasmode adulte avec les noyaux de fusion, le stade diploïde. Le passage de ce dernier stade à celui haploïde est réalisé pendant la première division des noyaux de fusion.

(1) J. A. Tomlinson, *Trans. Brit. Myc. Soc.*, 41, 1958.
(2) Mme P. Heim, *Rev. de Myc.*, 20, fasc. 2, 1955, p. 131.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude phyllotaxique des jeunes plants de quelques Cupulifères.* Note (*) de Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez *Quercus robur, Quercus cerris, Castanea* sp., *Corylus avellana* et *Fagus silvatica*, les plantules présentent les types phyllotaxiques orthotrope-distique, opposé-décussé, orthotrope-spiralé, plagiotrope-distique. Ces divers types peuvent ne pas se trouver tous dans une même espèce, mais on les rencontre dans l'ordre ci-dessus, qui correspond à une augmentation de l'angle d'insertion.

Les dispositions foliaires des Cupulifères étudiées ne s'établissent sur les pousses, obtenues par germination, qu'après un temps plus ou moins long et après une plus ou moins grande production de formations morphologiquement différentes des feuilles de l'espèce.

Chez le Chêne les feuilles normales apparaissent après des formations nombreuses (6 à 12) qui ont une morphologie particulière comparable à celle décrite antérieurement chez le Châtaignier [1].

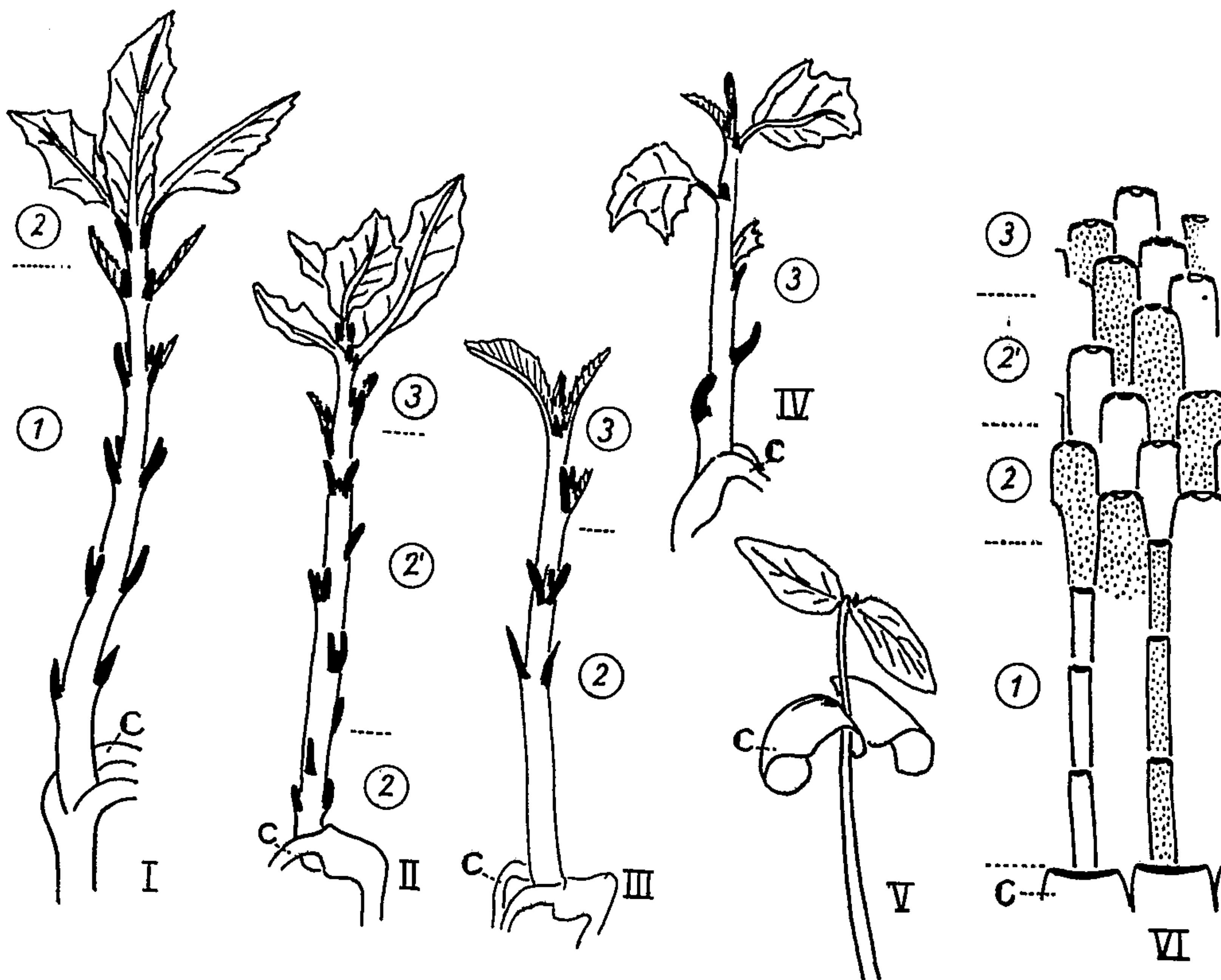
Chez le *Quercus robur* (*fig.* II) la disposition initiale est opposée-décussée; elle est souvent brève et réduite à un ou deux verticilles. Les segments foliaires le long d'une même hélice sont juxtaposés. La contiguïté se fait ensuite par un léger chevauchement qui s'accentue jusqu'à atteindre, dans la disposition finale orthotrope spiralée [2], la moitié de la largeur d'un segment (*fig.* VI, 2 et 3). L'angle d'insertion passe ainsi de 90° (type opposé-décussé) à 140° (type orthotrope-spiralé) au cours d'une phase de transition (*fig.* VI, 2′).

Chez le *Quercus cerris* (*fig.* I), les premières formations sont disposées sur deux orthostiques opposées situées dans le plan cotylédonaire; elles sont, soit alternes, soit par verticilles de deux. L'angle d'insertion dans cette disposition orthotrope-distique est faible, souvent inférieur à 80°. Les premières feuilles fonctionnelles sont opposées-décussées par rapport aux orthostiques des premières formations. La disposition orthotrope spiralée définitive s'instaure ensuite rapidement à la fin de la première année ou au début de la seconde. La présence sur une même pousse de ces trois types phyllotaxiques si divers s'explique aisément par le fonctionnement de deux centres générateurs.

Chez le Châtaignier (*fig.* III) les feuilles fonctionnelles apparaissent généralement plus tôt que chez le Chêne. Au cours de la première phase phyllotaxique, la disposition est opposée-décussée, les segments foliaires sont juxtaposés. Il se produit au cours de cette première phase de nombreuses variations : verticille de quatre, disposition alterne sur quatre secteurs, etc. Seuls, restent inchangés le mode de contiguïté par juxtaposition et l'angle d'insertion de 90°. La zone de passage à la disposition finale orthotrope-spiralée est souvent réduite. La disposition plagiotrope-

distique ne s'établit que les années suivantes au cours du développement des bourgeons subterminaux.

Chez le *Corylus avellana*, les feuilles normales apparaissent très tôt. La morphologie des premières formations montre simplement une atrophie du limbe qui est réduit à un tissu vasculaire. La phyllotaxie du type orthotrope-spiralé dès la base du plant devient souvent plagiotrope-distique à la fin de la première année.



Aspect des plantules au cours de la première année.

Fig. I : *Quercus cerris*; Fig. II : *Quercus robur*; Fig. III : *Castanea* sp.; Fig. IV : *Corylus avellana*; Fig. V : *Fagus silvatica*. Les premières formations et les stipules ont été figurés en trait plein. 1, type orthotrope-distique; 2, type opposé-décussé; 2′, phase de transition entre 2 et 3; 3, type orthotrope-spiralé. c : cotylédons.

Relevé phyllotaxique d'un plant de *Quercus cerris* (*fig.* VI).

Le pointillé représente le tracé d'une hélice foliaire sur laquelle est visible dans la zone 2′ l'augmentation du chevauchement. Une reprise de croissance en automne a permis de voir la phase de transition 2′ entre le type opposé-décussé 2 et le type orthotrope-spiralé. Souvent l'arrêt dû à l'hiver rend cette phase très courte et très difficile à observer.

Il est intéressant de noter que les diverses dispositions se produisent selon un certain ordre :

1° *la disposition orthotrope-distique*, rencontrée chez *Quercus cerris* est rare; l'angle d'insertion y est souvent inférieur à 80°;

2° *la disposition opposée-décussée* est toujours transitoire; l'angle d'insertion est environ de 90°, la contiguïté se fait par juxtaposition;

3° *la disposition orthotrope-spiralée*, parfois définitive chez *Castanea*,

Corylus, l'est toujours chez *Quercus*. L'angle d'insertion est voisin de 140°, la contiguïté est réalisée par chevauchement de la moitié d'un segment;

4° *la disposition plagiotrope-distique*, toujours tardive, ne se produit généralement qu'au cours de la deuxième ou troisième année ou sur des bourgeons axillaires; la contiguïté se fait par chevauchement de la presque totalité d'un segment (*Corylus*) ou par superposition; l'angle d'insertion varie entre 140 et 180°.

Le Hêtre semble avoir un fonctionnement particulier. La germination épigée du *Fagus silvatica* donne une pousse portant un verticille de feuilles normales opposées-décussées par rapport aux cotylédons. Cette disposition persiste plusieurs années (2 ou 3). Le mode de contiguïté est assuré par un grand chevauchement. L'angle d'insertion varie entre 120 et 140°. La restauration de l'anneau initial est longue, et il ne se forme au cours de la première année qu'un seul verticille de deux feuilles, les années suivantes deux verticilles. Le type orthotrope-spiralé s'instaure ensuite et fait rapidement place au type plagiotrope-distique définitif.

En règle générale, il apparaît donc que l'évolution phyllotaxique au cours des premières années se fait, chez les espèces étudiées, dans le sens d'une augmentation de l'angle d'insertion; cela revient à dire qu'un secteur de l'anneau initial de plus en plus grand est affecté à la formation d'une feuille, fait en concordance avec les diminutions de la taille des apex au cours des premières années.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 826.

(2) La disposition orthotrope-spiralée, caractérisée dans la théorie classique par la divergence 2/5, a été définie chez le Châtaignier, cf. *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1056.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inversion du gradient de capacité en eau dans le limbe foliaire de graminées.* Note de M. **André Lapeyronie**, présentée par M. Roger Heim.

La mesure de la capacité en eau permet un diagnostic foliaire mettant en évidence une perturbation hydrique dans l'alimentation de la plante.

1. Une feuille a des propriétés d'autant plus xéromorphes que son insertion sur la tige est plus élevée.

De même, sur une plante la capacité en eau des limbes foliaires telle que nous l'avons définie (1) est de plus en plus faible à mesure qu'on considère des feuilles situées de plus en plus haut sur la tige. C'est ce qu'on constate, par exemple, dans le tableau suivant où sont données les capacités en eau des limbes foliaires d'une culture d'*Avena sativa* (var. Espoir) prélevés le 5 juin 1956.

N° d'ordre du limbe foliaire........	4.	5.	6.	7.	8.
Capacité en eau k...............	7,8	5,6	4,7	4,0	3,9

Les chiffres correspondent à des moyennes de quatre échantillons prélevés directement au champ. Les feuilles des niveaux inférieurs étaient desséchées.

Il y a donc normalement le long de la tige un *gradient de capacité en eau.*

2. Comme nous l'avons montré aussi la capacité en eau d'un limbe foliaire dépend essentiellement de l'alimentation hydrique lors de son développement. Or, il paraît évident qu'en sol d'humidité constante, l'alimentation en eau des feuilles situées de plus en plus haut est de plus en plus difficile, d'où l'idée d'essayer d'inverser le gradient normal par un apport d'eau important lors du développement de nouvelles feuilles. On leur fournit ainsi un approvisionnement en eau supérieur à celui qui fut à la disposition des feuilles plus basses lors de leur formation.

C'est l'expérience que nous rapportons ci-dessous :

Deux lots A et B d'Avoine (*Avena sativa* var. Espoir) ont été semés le 27 décembre 1958 en pots contenant tous deux au départ de la terre à 10 % d'eau et cultivés sous un éclairage phytor intermittent (6 h-19 h 30). Lors du développement de la 2e feuille chez le lot A et lors du développement de la 3e feuille chez le lot B, l'humidité de la terre est passée brusquement à 20 % d'eau par un arrosage important.

Cette perturbation hydrique produite à des dates différentes dans les deux lots comparés les a affectés différemment comme on peut en juger dans le tableau ci-dessous. Dans ce tableau sont données les humidités de la terre lors de chaque prélèvement ainsi que les capacités en eau des limbes foliaires correspondants.

Dates des prélèvements.	Lot A. Humidité de la terre (%).	Lot A. Capacité en eau des limbes. 1re.	2e.	3e.	Lot B. Humidité de la terre (%).	Lot B. Capacité en eau des limbes. 1re.	2e.	3e.
15 janvier 1959.....	8,1	10,6	-	-	7,9	10,3	-	-
	20	-	-	-	10 ([a])	-	-	-
	(*Arrosage*)							
24 » »	13,5	10,2	11,0	-	7,6	10,0	9,4	-
	-	-	-	-	20	-	-	-
					(*Arrosage*)			
2 février »	12,8	([b])	11,0	9,2	15,8	10,5	9,0	12,4

([a]) Un faible apport d'eau a aussi été effectué sur le lot B pour maintenir la terre à 10 % d'eau.
([b]) Extrémités des feuilles jaunies et desséchées.

L'examen de ces résultats montre à nouveau la constance relative au cours des différents prélèvements du coefficient k des limbes de même rang appartenant aux mêmes lots. Leur valeur est fixée par la richesse en eau du sol lors de leur formation ([1]) et, dans les deux cas, le gradient normal décroissant de capacité en eau a été inversé par suite de la forte perturbation créée par l'arrosage. Mais suivant que cet apport a été effectué avant le développement de la 2e feuille (lot A) ou avant celui de la 3e feuille (lot B), c'est la capacité de la 2e feuille ou celle de la 3e feuille qui a une valeur anormale, plus grande que celle des feuilles de rang inférieur.

3. Quelles que soient les valeurs absolues mesurées à un moment donné et qui dépendent de l'état hydrique de la plante à cet instant, les valeurs comparées des déficits de saturation des différents limbes sont d'autant plus élevées que ces limbes ont une capacité en eau plus grande et donc que le déficit de saturation de la plante était plus faible lors de leur formation.

Exemple tiré du lot B *précédent* (§ 2) *lors du* 3e *prélèvement du* 2 *février* (*l'arrosage avait eu lieu avant le développement de la* 3e *feuille*).

Limbe......	1re feuille.	2e feuille.	3e feuille.
k..........................	10,5	9,0	12,4
Déficit de saturation.........	7,8	6,5	10,5

4. Cette inversion du gradient qui peut se produire sous l'effet d'un arrosage trop important ou d'un orage est *préjudiciable* à la plante et provoque un vieillissement précoce des feuilles inférieures.

5. Sur une même feuille, il existe aussi un gradient de capacité en eau qui va en décroissant de la base au sommet du limbe. On le met en évidence en mesurant la capacité en eau des différents fragments d'une feuille coupée transversalement en morceaux.

Exemple : Valeurs de k *des différentes portions d'un limbe d'une feuille de maïs* (8e *feuille*) *ainsi fractionnée.*

Base.	Milieu.			Apex.
7,5	5,6	4,7	4,4	3.7

Ce résultat s'explique du fait de la difficulté d'approvisionnement en eau de la région apicale qui a toujours un déficit de saturation supérieur à celui de la région basilaire.

On peut ici encore modifier dans de grandes proportions les différences de capacité entre les deux extrémités du limbe. Suivant que le développement de celui-ci s'effectue avec une fourniture abondante d'eau ou en conditions sèches, la capacité de la base sera très supérieure à celle de l'apex ou au contraire presque égale.

(1) A. Lapeyronie, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2379.

(*École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variation des acides organiques dans le tubercule de semence de pomme de terre au cours de sa conservation hivernale et après plantation.* Note de M. **Eugène Jolivet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On constate une disparition à peu près totale de l'acide citrique, une forte accumulation d'acide malique, la formation modérée d'acide oxalique et l'apparition de faibles doses d'acide malonique. Les teneurs du tubercule en acide succinique et en acide fumarique sont à tout instant peu élevées. D'autres acides, de nature indéterminée, subissent des variations de forte amplitude.

Protocole expérimental. — Dans le but d'étudier l'évolution des acides organiques du tubercule de pomme de terre de semence (variété bintje) pendant le repos, pendant la germination à température de 7 à 12° C à la lumière, et après plantation, des lots d'un même nombre de tubercules de même poids total ont été constitués. Les échantillonnages de couronnes et de talons des tubercules de semence correspondent aux dates et aux stades d'évolution suivants :

6 février 1958 : tubercules encore très fermes, germes de 1 à 2 mm;

3 mai 1958 : germes de longueur moyenne, 20 mm; diamètre moyen, 7 mm; apparition des stolons (1 à 2 mm);

2 juin 1958 : 14 jours après plantation en pots sur sable quartzeux arrosé à l'aide d'une solution nutritive complète. Tubérisation non commencée;

16 juin 1958 : 28 jours après plantation, début de tubérisation;

Tableau I.

(1958).	X_1.	X_2.	Fumarique.	X_3.	Succinique.	Malonique.	X_4.	Oxalique.	Malique.	Citrique.	X_5.	Acidité organique dosée A_1.	Acidité totale titrée A_2.	$\frac{A_1}{A_2} \times 100$.
							Couronnes.							
6 février...	4	2	0,2	1,5	1	Néant	22	6	33	161	33	264	423	62
3 mai.....	10	10	0,3	6	3	»	24	5	60	151	33	302	472	64
2 juin.....	8	46	0,7	65	3	1,5	5	15	190	14	-	-	453	-
16 »	Néant	23	0,6	15	2	2	3	23	190	6	-	-	396	-
30 »	0,2	47	0,5	10	2	1	1	25	137	2	2	228	308	74
							Talons.							
6 février...	Néant	9	0,5	3	1	Traces	18	5	17	72	56	182	356	51
3 mai.....	2	49	0,4	15	1,5	»	19	4	27	58	-	-	302	-
16 juin.....	Néant	19	0,3	2	1,5	1	3	13	59	3	-	-	328	-
30 »	Traces	13	0,3	35	1	1	2	20	50	2	2	126	316	40
							Tubercules entiers nouveaux.							
23 juillet....	Traces	34	0,4	4	2	Néant	8	4	22	120	-	-	294	-

30 juin 1958 : 42 jours après plantation, tubérisation avancée;

23 juillet 1958 : les tubercules nouvellement formés ont été prélevés pour analyses.

D'autres lots, plantés en pleine terre, ont donné des résultats analogues.

Techniques d'analyse des acides organiques. — Les techniques de fixation et d'extraction du matériel végétal, de séparation et de dosage des acides organiques sont celles décrites par L. Roux, Mme C. Lesaint [1], F. A. Isherwood [2], J. Bove et R. Raveux [3]; H. Busch, R. B. Hurlbert et V. R. Potter [4].

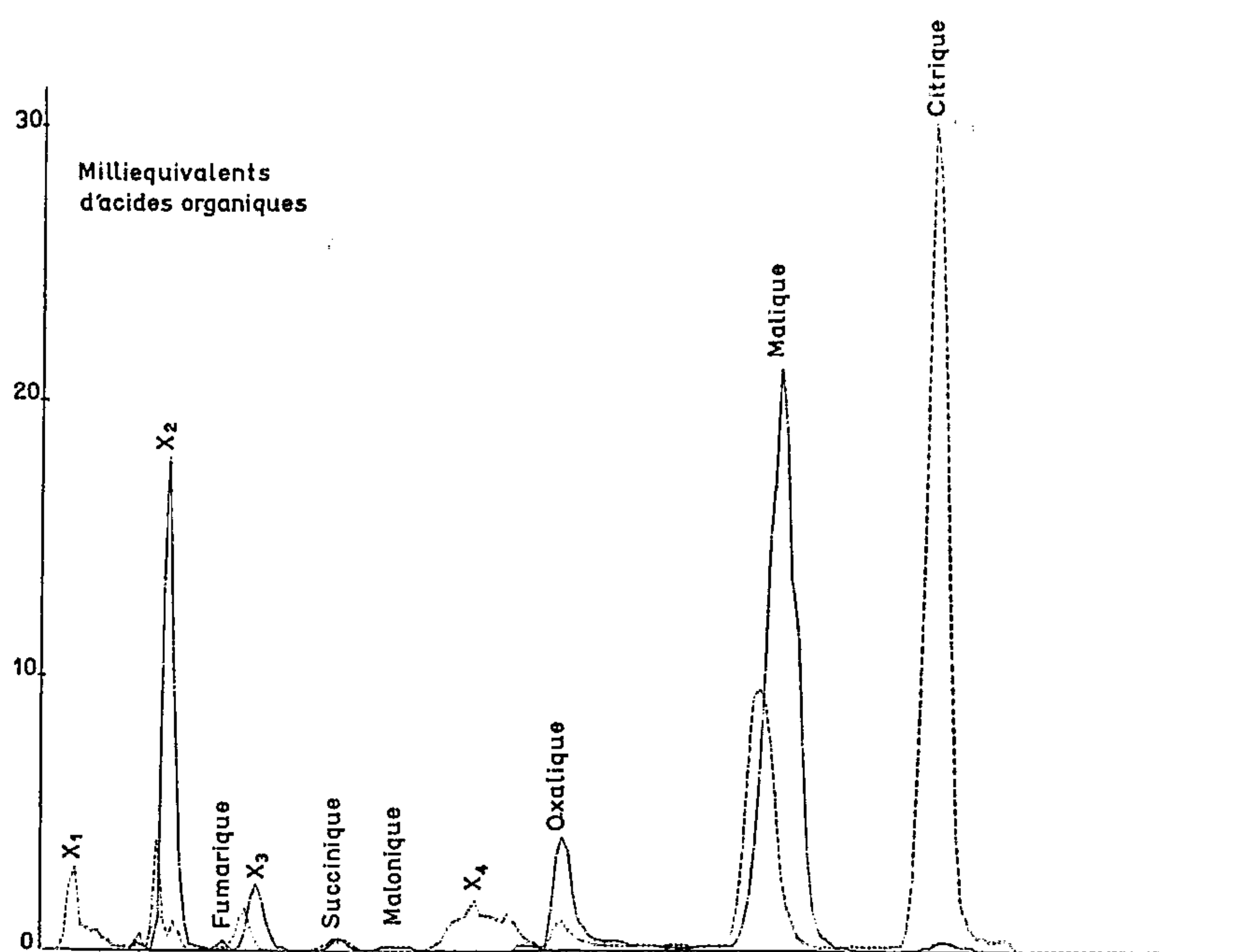


Fig. 1.

Résultats obtenus. — Le tableau I donne, exprimées en milliéquivalents, les teneurs en acides organiques de 100 couronnes et de 100 talons de tubercules de pomme de terre aux divers stades d'évolution de ces tubercules. Dans ce tableau, X_5 représente les acides, de nature indéterminée, élués sur Dowex 1 × 10 dans les premières fractions, dans la zone de sortie des acides quinique et shikimique.

Les deux courbes ci-dessous indiquent les variations des acides organiques dans 100 couronnes de tubercules avant et après plantation. (En trait pointillé, couronnes le 3 mai 1958; en trait plein, couronnes après 42 jours de plantation.)

Après la plantation, l'acide malique dont la formation a déjà commencé pendant la conservation hivernale s'accumule, tandis que l'acide citrique disparaît brusquement. Dans les tubercules nouvellement formés, ce dernier acide est de nouveau prépondérant. A tous les stades les teneurs des couronnes et des talons en acide succinique et en acide fumarique sont

très faibles. L'acide malonique dont on connaît le rôle en Biochimie, et dont la présence semble assez générale chez les végétaux, apparaît après plantation, mais sa concentration reste très peu élevée. L'acide oxalique, qui existe déjà dans le tubercule en conservation, augmente après plantation; Kellermann, ayant constaté une augmentation de chaux dans le tubercule au cours de l'utilisation de ses réserves par la plante, a montré, par examen microscopique, l'existence d'oxalate de chaux (5). Les autres acides, de nature indéterminée, subissent eux aussi des changements notables.

(1) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. végétale*, I.N.R.A., no 1, 1959.
(2) F. A. Isherwood, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 688.
(3) J. Bove et R. Raveux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 376.
(4) H. Busch, R. B. Hurlbert et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, no 196, 1952, p. 717.
(5) Kellermann, *Ann. Agr.*, 1878, p. 615.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, Centre National des Recherches agronomiques, Versailles.*)

ENTOMOLOGIE. — *Étude de l'apparition de l'attractivité chez les reines vierges d'Abeille.* Note de Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après avoir mis en évidence [Pain (1)] des différences individuelles importantes quant à l'attractivité et au pouvoir inhibiteur des reines fécondées mortes, des observations nous révélèrent l'existence de variations individuelles aussi grandes chez les reines non fécondées.

La méthode utilisée pour l'étude des reines vierges est la suivante : Des cellules royales arrivées à terme, en provenance d'un élevage artificiel, sont introduites une par une dans des cagettes d'éclosion, et maintenues ensuite à l'étuve à 35° C. Les naissances sont ainsi facilement contrôlées tous les jours et plusieurs fois par jour. Les reines dès leur sortie des alvéoles reçoivent du sucre candi et de l'eau.

Nous avons, de cette façon, étudié l'attractivité de reines vierges nouvellement nées et de reines d'âge croissant. Parmi ces reines, certaines ont été nourries par des ouvrières dont on a fait varier le nombre et la durée de présence auprès d'elles. D'autres n'ont jamais été mises en présence d'ouvrières et se sont alimentées toutes seules. Toutes ces reines avant d'être présentées à de jeunes ouvrières sont tuées par le froid à 0° C. Dans le cas des reines se nourrissant elles-mêmes, on a toujours attendu la mort naturelle.

La variation de l'attractivité est évaluée ici en fonction du nombre d'ouvrières-test attirées par les cadavres des reines.

Les reines introduites parmi les ouvrières sont observées pendant 10 mn. On note toutes les minutes, le nombre d'ouvrières qui se fixent près des cadavres.

1° *Reines élevées absolument seules.* — *a.* Des nymphes de reines sorties prématurément de leur alvéole n'intéressent absolument pas les ouvrières à qui elles sont offertes.

b. Des reines qui viennent de naître sont toujours délaissées par les ouvrières-test.

c. Des reines âgées de quelques heures n'attirent pas plus que des reines qui viennent d'éclore.

d. Des reines de 1 à 2 jours demeurent inattractives.

Sur l'ensemble des reines que nous avons examinées, l'attractivité ne commence à se manifester, pour certaines reines, qu'à partir du troisième jour de leur vie. Elle est plus nette pour des reines plus vieilles, mais il arrive que pour des reines âgées de 7 à 8 jours par exemple, plus de la moitié des reines examinées demeurent encore inattractives. Dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire pour des reines élevées absolument seules, il y a peu de reines qui vivent au-delà d'une dizaine de jours.

Il semble donc qu'on puisse dire seulement qu'au-delà du deuxième jour

de vie des reines vierges, l'attractivité peut apparaître chez les reines, mais pas chez toutes. Plus les reines sont âgées et plus les chances sont grandes pour que se manifeste la « substance attractive ».

2° *Reines élevées en présence d'ouvrières.* — *a.* La substance attractive se manifeste alors au bout de 2 jours pour des reines accompagnées d'une seule Abeille, mais les résultats sont plus nets au bout de 5 à 6 jours. Toutes les reines éprouvées au bout de 10 jours sont attractives. Les résultats sont similaires pour des reines accompagnées de 20 Abeilles.

b. Pour des groupes de 60 et 80 Abeilles, l'attractivité des reines apparaît au bout de la 24e heure.

c. Pour des groupes de 150 à 200 Abeilles, l'attractivité apparaît un peu plus tôt.

d. Pour des groupes supérieurs à 200 Abeilles, l'attractivité apparaît au bout de la première heure pour certaines reines et au bout d'une demi-heure pour d'autres.

De ces différentes expériences, il résulte que l'attractivité chez les reines vierges est en relation directe avec le nombre d'ouvrières qui les accompagnent : l'attractivité se développe d'autant plus rapidement qu'elles sont entourées d'un plus grand nombre de nourrices.

Il est probable que dans les conditions normales de remplacement d'une reine dans une colonie, la jeune reine naissante devient rapidement attractive.

Ces résultats confirment dans une certaine mesure notre première hypothèse [Pain (2), (3)] d'une substance dite « de fécondité » distribuée par les ouvrières à leur reine. Il est possible, mais pas encore certain, que cette substance soit la même que celle favorisant l'apparition de la substance attractive royale.

D'autre part, l'apparition de la substance attractive chez des reines n'ayant jamais été au contact d'ouvrières, nous fait supposer que celle-ci doit exister à l'état latent chez les reines naissantes, et que, peut-être, sa formation remonte aux tous premiers stades larvaires. Dans ce cas, les nourrices ne seraient pas étrangères au mécanisme de son apparition. *La présence des ouvrières accélérerait mais ne déterminerait pas l'apparition de la « substance attractive » chez les adultes.*

(1) J. Pain, *Ins. Soc.*, 1, 1955, p. 35-43.
(2) J. Pain, *Ins. Soc.*, 1, 1954, p. 59-69.
(3) R. Chauvin et J. Pain, *Experientia.*

ENDOCRINOLOGIE. — *Détermination de la période de sensibilité maximale de l'endomètre à la décidualisation au moyen de déciduomes provoqués par un traitement empruntant la voie vasculaire.* Note de MM. **Peretz Freeman Kraicer** et **Moses Chaim Shelesnyak**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte, le déciduome peut être provoqué par un traumatisme utérin aux jours 3, 4 ou 5 d'une pseudo-gestation. Par la voie péritonéale, la pyrathiazine peut déterminer une forte réaction déciduale à condition que l'injection soit faite à un certain moment du jour 4. Cette brève période de sensibilité maximale serait celle où le blastocyste impressionnerait l'endomètre; elle résulterait d'une décharge d'œstrogène.

Le déciduome de Lœb [1] représente un moyen efficace d'aborder l'étude de la nidation chez la Ratte [2]. Il a permis de montrer qu'en intervenant de façon spécifique dans l'apparition de la réaction déciduale (RDC), l'histamine joue un rôle dans le mécanisme de l'ovoimplantation [2], [3], [4], [5], [6]. S'appuyant sur ce fait, Kraicer et Shelesnyak [7] ont pu obtenir des déciduomes par un procédé « physiologique », éliminant toute intervention chirurgicale : au moyen d'une seule injection intrapéritonéale d'un puissant libérateur d'histamine [8], on provoque une décidualisation massive de l'utérus, sensibilisé par une préparation hormonale suffisante. Dans la présente Note, ce procédé a été utilisé aux fins de préciser l'évolution dans le temps de la sensibilité de l'endomètre à la décidualisation chez la Ratte pseudogestante. Cette étude chronologique apporte des éclaircissements sur le mécanisme de l'ovo-implantation en indiquant à quel moment de la progestation l'œuf doit agir sur l'endomètre pour y provoquer la formation d'une réaction nidatrice.

Méthodes. — 167 rattes adultes, pesant de 170 à 200 g, sont mises en pseudo-gestation par stimulation électrique du col utérin [9]. La réaction déciduale est obtenue soit par traumatisme (écrasement transversal de la corne en trois points à l'aide d'une fine pince hémostatique), soit par voie générale (systémique) au moyen d'une injection intrapéritonéale unique de 20 mg de chlorhydrate de pyrathiazine : N-(β-1-pyrrolidyl-éthyl)-phénothiazine.

— La série I comprend trois groupes de 8 femelles dont les utérus ont subi l'écrasement aux jours 3, 4 ou 5 de la pseudo-gestation. Le jour 1 est celui où des leucocytes apparaissent dans le frottis vaginal.

— La série II comprend sept groupes de femelles traitées par la voie générale aux jours : 2 1/2 (9 animaux), 3 (10 animaux), 3 1/2 (8 animaux), 4 (10 animaux), 4 1/2 (10 animaux), 5 (10 animaux) et 6 (10 animaux).

— La série III comprend dix groupes de 8 femelles (sauf le groupe de 0 h qui n'en compte que 6) traitées par voie générale au jour 4 de la

pseudo-gestation. Le premier groupe est injecté à 0 h, le deuxième à 2 h, et ainsi de suite de 2 h en 2 h jusqu'au dernier groupe injecté à 18 h.

96 h après la stimulation, locale ou générale, les utérus sont prélevés, nettoyés, et l'on attribue à chaque corne la note suivante : absence de RDC = 0; RDC sur moins de 1/4 de la corne = 1; RDC sur la moitié de la corne = 2; RDC sur presque toute la corne = 3; RDC généralisée = 4. Dans chacun des groupes, on calcule le coefficient de décidualisation (DCR score) en divisant la somme des notes obtenues par le nombre de cornes.

RÉSULTATS. — *Série I.* — Écrasement de la corne utérine :

Jour de l'intervention	3.	4.	5.
Coefficient RDC	1,8	3,4	1,2

Série II. — Irritation de la corne par voie générale (pyrathiazine)

Jour de l'injection	2 1/2.	3.	3 1/2.	4.	4 1/2.	5.	6.
Coefficient RDC	0,06	0,15	1,1	3,3	0,2	0,3	0,2

Série III. — Irritation de la corne par voie générale (pyrathiazine) réalisée pendant le jour 4, de 0 h à 18 h.

Heure de l'injection	0.	2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	16.	18.
Coefficient RDC	1,6	1,6	2,9	2 5	1,4	2,9	1,9	1,9	0,5	0,6

DISCUSSION. — L'utilisation du déciduome artificiel pour étudier la nidation de l'œuf se justifie par la similitude frappante de la réaction déciduale artificielle et de la réaction déciduale déterminée par le blastocyste. Parmi les problèmes non résolus que pose la nidation, figure celui de son déroulement chronologique. Les études morphologiques ont montré chez quelques espèces que l'invasion de l'endomètre par le blastocyste est contemporaine de la réaction déciduale, et qu'elle peut même la précéder; mais chez le Rat l'examen histologique nous permet de penser que la décidualisation débute avant que le contact entre le blastocyste et la muqueuse utérine devienne évident. La différence entre les résultats obtenus par la traumatisation de l'endomètre efficace aux jours 3, 4 et 5, et ceux obtenus par l'injection de pyrathiazine (voie générale), efficace pendant une partie seulement du jour 4, peut s'expliquer par le fait que les troubles métaboliques secondaires au traumatisme modifient un équilibre hormonal très délicat au niveau de l'endomètre. L'induction de la réaction déciduale par la voie générale (systémique) est sans doute plus physiologique et plus étroitement tributaire du conditionnement endocrinien de l'endomètre que celle survenant après le traumatisme. Nous signalons que la réaction déciduale obtenue par le traumatisme est plus étendue au jour 4 qu'aux jours 3 ou 5. Ces faits expliquent pourquoi il fut impossible, à d'autres ([10]) et à nous-mêmes, de démontrer que la réaction déciduale après traumatisme nécessite que celui-ci ait lieu à une date précise.

Nous estimons que la mise en évidence de la brièveté de la période durant laquelle sont réalisées les conditions optimales pour la décidualisation contribue à la compréhension du mécanisme de l'ovoimplantation normale. Admettons que le temps de latence de la réaction déciduale soit de 24 à 36 h ([11]). C'est au jour 4 de la pseudo-gestation, entre 2 et 12 h, que se situe le moment le plus favorable à l'induction de cette réaction. Cette période correspond à une gestation de 105 h environ (dans notre élevage, les accouplements ont lieu le jour de l'œstrus, entre 18 et 24 h). On doit donc s'attendre à trouver la réaction déciduale dans la zone d'implantation entre la 130 et la 140e heure de la gestation. Or c'est bien à ce moment que nous l'avons observée (inédit). Il apparaît alors que chez le Rat, le blastocyste déclenche la réaction utérine bien avant que celle-ci soit morphologiquement visible. Nous pensons que cette brève période de sensibilité de l'endomètre est la conséquence d'une décharge d'œstrogène ([6]), ([7]), et que cet œstrogène est une condition indispensable à la décidualisation de l'endomètre progestatif. Le rôle précis de l'histamine libérée par l'œstrogène ([12]), ([13]) reste à élucider ([14]).

([1]) L. Lœb, *Zbl. allg. Path.*, 18, 1907, p. 563.
([2]) M. C. Shelesnyak, *Rec. Prog. Hormone Res.*, 13, 1957, p. 269.
([3]) M. C. Shelesnyak, *Bull. Soc. R. B. G. O.*, 27, 1957, p. 521.
([4]) M. C. Shelesnyak, *Mem. Soc. Endocrinol.*, 6, 1959, p. 84.
([5]) T. H. Johnson et M. C. Shelesnyak, *J. Endocrinol.*, 17, 1958, p. XXI.
([6]) M. C. Shelesnyak, *Proc. VIth Int. Conf. Planned Parenthood*, 1959, New Delhi (sous presse).
([7]) P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak, *J. Endocrinol.*, 17, 1958, p. 324.
([8]) M. C. Shelesnyak et P. F. Kraicer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2126.
([9]) M. C. Shelesnyak, *Anat. Rec.*, 49, 1931, p. 179.
([10]) V. Defeo, *Anat. Rec.*, 130, 1958, p. 292, abstr.
([11]) L. Sachs et M. C. Shelesnyak, *J. Endrocrinol.*, 12, 1954, p. 146.
([12]) M. C. Shelesnyak, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 100, 1959, p. 380.
([13]) E. Spaziani et C. Szego, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 669.
([14]) Recherches poursuivies avec l'aide du « Population Council » de New York, et avec la collaboration technique de M. Joseph Shalom. La pyrathiazine a été fournie par le Docteur H. F. Wailman (pyrrolazote).

(*Endocrine and Reproduction Physiology Section,*
Department of experimental Biology,
Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Retard de la nidation de l'œuf chez la Ratte à l'aide de la chlorpromazine; action de l'œstrogène.* Note de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Les « tranquilliseurs » du type de la chlorpromazine ou de la réserpine, tout en inhibant la libération de l'hormone hypophysaire de lutéinisation (L. H.), semblent capables de provoquer une libération accrue de prolactine lutéotrophe [1].

On sait que l'hypophyse, éloignée de l'influence hypothalamique, présente une hyperactivité lutéotrophe tout en perdant sa capacité de libérer de l'hormone de lutéinisation [2]. On pourrait alors supposer que ces substances provoquent la même dissociation grâce à une déconnection fonctionnelle entre hypothalamus et hypophyse.

Tableau I.

Traitement.			Laparatomie du 8e jour.			Laparatomie du 16e jour.	
Chlorpromazine par 100 g de poids corporel.	Œstradiol 0,1 μg.	Nombre d'animaux.	Nombre d'animaux présentant des nidations.	Nombre total des nidations.	Nombre d'animaux sans nidations le 8e jour.	Nombre d'animaux présentant des nidations (*).	Nombre total des nidations.
3 mg par jour pendant 5 jours	0	5	5	34	0	–	–
4 mg par jour pendant 5 jours	0	16	4	27	12	7	30
Id.	le 3e jour	5	4	9	1	0	–
Id.	le 3e et 4e jour	5	5	32	0	–	–
4 mg par jour pendant 7 jours	0	9	2	12	7	3	11
5 mg par jour pendant 5 jours	0	13	3	14	10	4	19
Id.	le 3e et 4e jour	7	7	45	0	–	–
5 mg par jour pendant 7 jours	0	2	0	–	2	2	7
4 mg par jour pendant 5 jours	le 3e jour	♀ no 1453	–	3	–	–	7

(*) Animaux sans nidation au 8e jour.

Tableau II (général).

Substances administrées.	N 1/A.	(%).	N 2/B.	Jour de parturition.
Chlorpromazine................	14/45	31	16/31	23-30e
» + Œstradiol....	16/17	94	0/1	23-24e

N 1/A, nombre d'animaux ayant nidé le 8e jour par rapport au nombre total d'animaux par groupe.
N 2/B, nombre d'animaux sans nidation au 8e jour, ayant nidé au 16e jour par rapport au nombre d'animaux sans nidation au 8e jour.

La conséquence de cette dissociation est, d'une part, la présence de progestérone à des taux suffisants pour l'obtention des déciduomes traumatiques chez le Rat, et, d'autre part, l'absence d'œstrogène qui se révèle par l'étude histologique de l'épithélium vaginal ([3]). L'état hormonal des animaux traités par les « tranquilliseurs » paraît être analogue à celui de la lactation ([3]). Dans ces conditions, il est normal de se demander, en

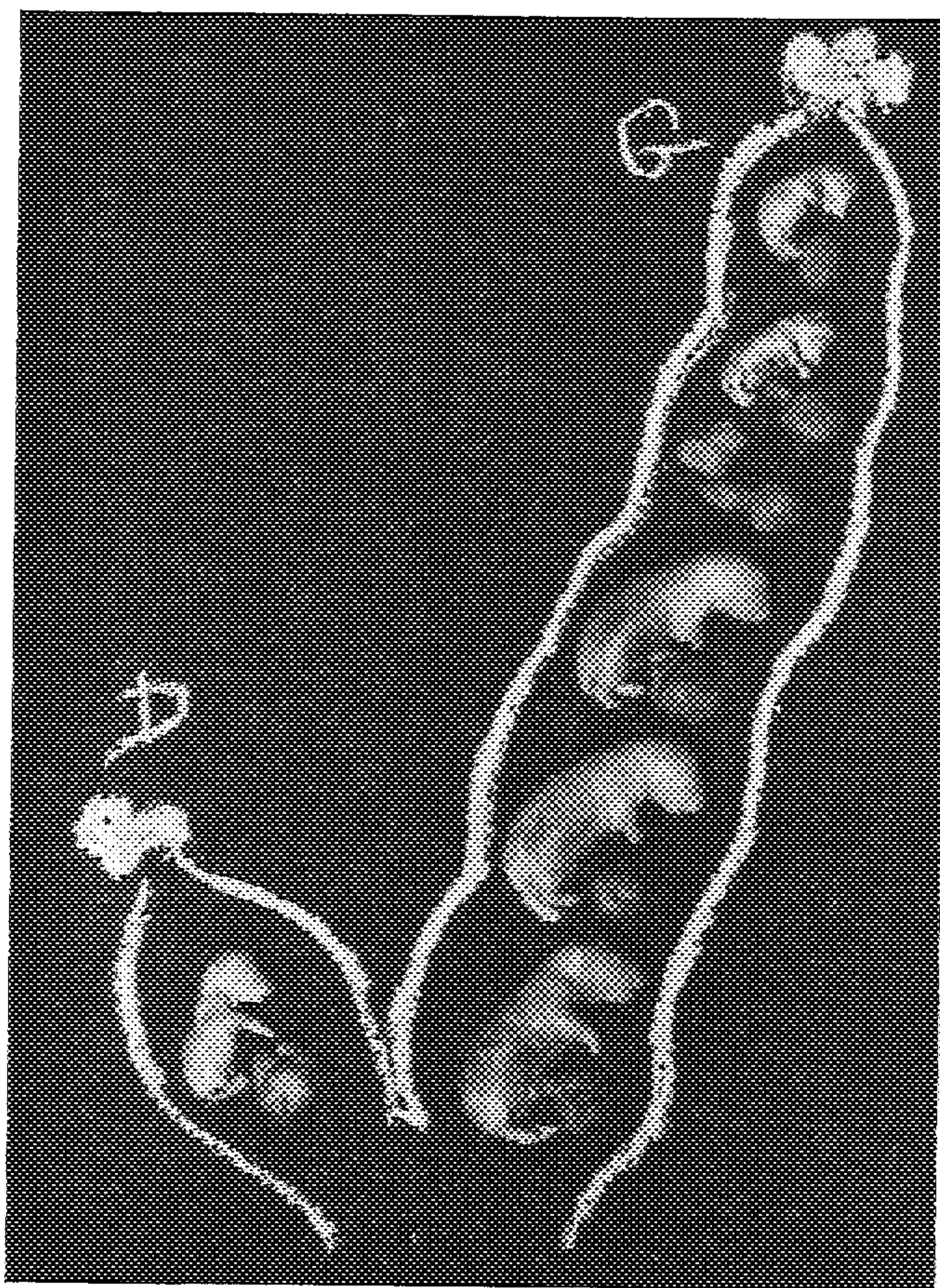


Fig. 1.

songeant au développement de la glande mammaire, à l'obtention des déciduomes, ainsi qu'à la structure vaginale, si les « tranquilliseurs » ne sont pas capables de provoquer des retards de nidation, comme c'est le cas chez certaines espèces pendant la période d'allaitement.

Des Rattes Wistar de 180 ± 20 g, sont mises aux mâles le soir, et le lendemain matin on examine leurs frottis vaginaux pour rechercher les spermatozoïdes. On considère le jour de la présence de ceux-ci comme le premier de la gestation. La chlorpromazine (Largactil) est administrée par voie sous-cutanée à partir du 2e jour, pendant un temps variable et avec des doses différentes.

Certains animaux reçoivent, en plus de la chlorpromazine, 0,1 µg d'œstradiol en une seule injection le 2e ou le 3e et le 4e jour de la gestation.

Une première laparatomie est faite le 8e jour et une deuxième le 16e jour.

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux I et II.

Chambon [4], en étudiant l'influence nocive de la chlorpromazine sur l'ovoimplantation, avait signalé quelques cas de retards de nidation chez la Ratte. Il ressort de nos propres expériences que la chlorpromazine est capable de donner de tels retards dont l'importance semble être en fonction des doses injectées et de la durée du traitement. Nous voyons que l'adjonction de faibles doses d'œstradiol empêche l'apparition de ce retard.

Nous avons mis à part le cas de la Ratte n° 1 453. Le 8e jour, cette Ratte ne présente que trois nidations sur la corne gauche. Le 16e jour, on constate trois nouvelles nidations sur la même corne et une autre, d'un âge plus avancé, sur la corne droite. En sacrifiant l'animal le 23e jour, on découvre dans la corne gauche : trois fœtus vivants à terme de $5{,}390 \pm 0{,}2$ g, trois autres, dont deux vivants, de 1,05 g et, dans la corne droite, un fœtus vivant, de 2,030 g. Cette différence chronologique de trois nidations est importante à signaler au point de vue de la physiologie utérine (voir *fig.* 1).

Chez la Ratte allaitante, Canivenc et Mayer [5] ont obtenu des nidations précoces, par l'instillation *in situ* de progestérone. Toutefois, pour certains auteurs, le retard de nidation qui s'observe pendant la lactation est dû à une carence œstrogénique [6], [7], [8]. Il en est de même, semble-t-il, des animaux traités à la chlorpromazine dont la fonction lutéale ressemble à celle des femelles en période de lactation.

Conclusion. — La chlorpromazine peut provoquer une pseudogestation chez la Ratte cyclique par libération de prolactine lutéotrophe; elle est capable aussi de provoquer des retards de nidation chez la Ratte gestante. Cette dernière action de la chlorpromazine pourrait être concomitante d'une carence œstrogénique. L'administration de faibles doses d'œstradiol s'oppose à l'apparition de ces retards d'ovoimplantation [9].

(1) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 152, n° 6, 1958, p. 918.

(2) Pour la bibliographie *voir* L. Desclin, *Ann. Endocrinol.*, 19, 1958, p. 1225; J. W. Everett, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.

(3) G. Mayer, J. M. Meunier et J. Rouault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 524.

(4) Y. Chambon, *Bull. Acad. N. Médec.*, 142, n°s 9-10, 1958, p. 243.

(5) R. Canivenc et G. Mayer, *Ann. Endocrinol.*, 16, 1955, p. 1.

(6) F. Morel (cité par R. Courrier), *Vitam. and Horm.*, 8, 1950, p. 179.

(7) W. K. Whitten, *J. Endocrinol.*, (G. B.), 16, n° 4, 1958, p. 435.

(8) S. Bloch, *Experientia*, 12, 1958, p. 447.

(9) Chez des animaux traités par la chlorpromazine et porteurs d'un déciduome traumatique, les nidations se sont produites en temps normal.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur le système de répression assurant l'immunité chez les bactéries lysogènes.* Note de MM. **François Jacob** et **Allan Campbell**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude des zygotes formés dans les croisements entre bactéries lysogènes et non lysogènes et celle d'un mutant non inductible du phage λ, suggèrent que l'immunité des bactéries lysogènes est liée à la formation d'un répresseur cytoplasmique spécifique, dont la synthèse est génétiquement déterminée par le phage.

Chez une bactérie lysogène, les fonctions permettant la production de particules infectieuses ne paraissent être exprimées ni chez le prophage, ni dans le matériel génétique des phages homologues introduits par infection : c'est l'immunité. Le chromosome d'un phage tempéré peut schématiquement être divisé en deux régions. L'une, formée de la majeure partie du chromosome, comprend les déterminants nécessaires à la reproduction végétative. L'autre (région *C*) ne comprend qu'un petit nombre de loci régissant la lysogénisation et la reproduction comme prophage [1]. L'un de ces loci (C_1) paraît gouverner une réaction essentielle de la lysogénisation, la spécificité de l'immunité, voire la localisation du prophage sur le chromosome bactérien [2].

Pour analyser l'expression de l'immunité, nous avons étudié le phénotype des zygotes formés au cours de croisements réciproques entre bactéries lysogènes $(\lambda)^+$ et non lysogènes $(\lambda)^-$. Dans le croisement ♂$(\lambda)^+$ × ♀$(\lambda)^-$, la formation d'hétérozygotes $(\lambda)^+/(\lambda)^-$ dans le cytoplasme des bactéries ♀ non immunes entraîne la multiplication végétative du phage (induction zygotique) [3]. Dans le croisement inverse ♂$(\lambda)^-$ × ♀$(\lambda)^+$, il n'y a pas multiplication végétative du phage et les hétérozygotes $(\lambda)^+/(\lambda)^-$, formés dans le cytoplasme des bactéries ♀ immunes, sont immuns à l'égard des phages λ surinfectants. Comme seul le matériel génétique est transféré au cours de la conjugaison, la dissymétrie de ces résultats montre que l'immunité est exprimée par la présence d'un élément cytoplasmique.

C'est ce que confirme l'étude d'un mutant non inductible (*ind*⁻) du phage λ. La phase végétative du phage λ sauvage (*ind*⁺) est induite par exposition des bactéries lysogènes à la lumière ultraviolette (U. V.). Parmi des *Escherichia coli* K 12 (λ) sauvages ayant survécu à une forte dose d'U. V., un clone a été isolé dans lequel la production spontanée de phage est environ 10 000 fois moindre que dans une population sauvage. L'irradiation n'augmente pas la production de phage et la sensibilité des bactéries aux U. V. est comparable à celle des bactéries non lysogènes. Les caractéristiques du phage λ *ind*⁻ (sensibilité aux U. V., période latente, rendement moyen, taux de lysogénisation) sont analogues à celles du type sauvage, mais aucun des clones lysogènes obtenus par infection de bactéries sensibles n'est inductible par U. V. C'est donc une propriété du

phage qui est affectée par la mutation. Celle-ci ne modifie ni la localisation du prophage sur le chromosome bactérien, ni, fait important, l'induction zygotique du prophage dans les croisements ♂ (λ ind^-)$^+$ × ♀ (λ)$^-$.

Le caractère ind^- est dominant car les doubles lysogènes (λ ind^-) (λ ind^+) ne sont pas induits par l'U. V. Chez les bactéries lysogènes inductibles (λ ind^+) irradiées, la production de phage et la lyse sont inhibées, si ces bactéries sont infectées par λ ind^-, pendant les 20 mn qui suivent l'irradiation. Une fraction des bactéries irradiées survit alors, qui le plus souvent conserve le prophage original λ ind^+. Il paraît difficile de se représenter l'action inhibitrice du mutant ind^- autrement que par l'intervention d'un élément cytoplasmique.

L'effet de la mutation ind^- paraît spécifique et lié à la spécificité de l'immunité. Par croisement entre les deux phages tempérés λ et 434, qui ont une immunité différente, a été obtenu un hybride, 434 *hy*, dont tout le génome provient de λ à l'exception d'un petit segment de la région C qui provient de 434 et assure à 434 *hy* l'immunité de 434 [2]. Le mutant λ ind^- est sans effet sur 434 *hy* : d'une part, les doubles lysogènes (λ ind^-) (434 *hy* ind^+) sont normalement induits par l'U. V.; d'autre part, après irradiation des bactéries lysogènes (434 *hy*) ou doubles lysogènes (λ ind^+) (434 *hy* ind^+), l'infection par λ ind^- n'empêche pas la production de phage.

Les résultats des croisements entre phages λ ind^- et λ ind^+ différant par d'autres caractères suggèrent que la mutation ind^- est localisée dans la région C_1 dont on sait le rôle dans la lysogénisation et l'immunité. De plus, l'action inhibitrice du mutant ind^- sur l'induction des bactéries lysogènes (λ ind^+) est indépendante de la constitution génétique du phage, à l'exception du caractère C_1. Les phages de génotype ind^- C_1 ne sont plus inhibiteurs, mais les recombinants C_1^- formés par croisement entre deux mutants ind^- C_{1A} et ind^- C_{1B} sont inhibiteurs.

L'ensemble de ces observations peut être expliqué si l'on admet que la région C_1 du phage λ détermine la synthèse d'un élément cytoplasmique qui pourrait être, soit une enzyme détruisant un composé formé par les bactéries non lysogènes et spécifiquement nécessaire à la reproduction végétative du phage λ, soit plutôt un répresseur inhibant spécifiquement une, ou plusieurs, des réactions précoces nécessaires à la multiplication végétative des phages possédant la région C_1 de λ. Le sort d'une bactérie infectée par λ dépendrait de la vitesse respective de deux processus, synthèse du répresseur permettant la lysogénisation, et réactions assurant le déclenchement de la phase végétative. Chez les bactéries lysogènes inductibles, l'irradiation bloquerait la synthèse du répresseur, dont la baisse de niveau rendrait possible l'accomplissement de la réaction inhibée. Ce schéma permet d'expliquer les trois mutations affectant le système régulateur. Les mutants C_1 auraient perdu le pouvoir de lysogéniser parce que la synthèse du répresseur serait altérée. Le mutant ind^- ne serait plus inductible par l'U. V. parce que la formation du répresseur

serait modifiée, en qualité (plus grande stabilité) ou en quantité (synthèse plus abondante). Les mutants virulents inducteurs pourraient se multiplier chez les bactéries lysogènes et surmonter l'immunité par perte de la sensibilité au répresseur.

Nous ignorons la nature et le mode d'action du répresseur. On sait seulement que la chloromycétine favorise la lysogénisation après infection ([4]) et que dans les croisements ♂ $(\lambda)^+ \times$ ♀ $(\lambda)^-$, elle ne perturbe pas le transfert du chromosome bactérien mais empêche l'induction zygotique. Ceci suggère que la synthèse du répresseur pourrait s'effectuer en l'absence de synthèse de protéines.

Quoi qu'il en soit, il semble bien qu'un bactériophage soit tempéré, c'est-à-dire capable de lysogéniser, parce qu'il peut établir un système spécifique de répression, dont le déterminisme rappelle celui observé dans la synthèse des enzymes. On sait, maintenant, qu'à côté des gènes formateurs, déterminant la structure des protéines, il existe des gènes régulateurs, déterminant la synthèse de répresseurs spécifiques qui inhibent les systèmes formateurs de protéines ([5]). Le cas du phage est remarquable en ce que le génome phagique régit la synthèse d'un système répresseur spécifique, capable de bloquer l'ensemble des fonctions proprement virales ([6]).

([1]) A. D. KAISER, *Virology*, 3, 1957, p. 42.
([2]) A. D. KAISER et F. JACOB, *Virology*, 4, 1957, p. 509.
([3]) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 486.
([4]) G. BERTANI, *Adv. Virus Res.*, 5, 1958, p. 151.
([5]) A. PARDEE, F. JACOB et J. MONOD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3125.
([6]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Titrage conductimétrique des mélanges d'acides aminés ou de protéines.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Liliane Catinot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'abaissement de la constante diélectrique et l'emploi du titrage en retour augmentent la sensibilité et la précision du titrage conductimétrique. Cette méthode permet de mesurer les équivalents acide et alcalin des mélanges d'acides aminés ou de protéides.

1. La mesure des équivalences acide ou alcaline est, dans le cas général du titrage d'un acide par une base — ou réciproquement —, extrêmement simple avec la méthode conductimétrique de Hitchcock (1) : il suffit de mesurer, à chaque addition de réactif, la résistivité et à figurer les conductivités correspondantes. Les points expérimentaux viennent s'aligner rigoureusement sur deux droites dont le point d'intersection correspond à la neutralité.

Quand le titrage porte sur des ampholytes, l'intervention de l'hydrolyse met la méthode en défaut — et plusieurs aménagements de la technique ont permis de remédier à cet inconvénient. On peut d'abord abaisser la constante diélectrique, en opérant en milieu semi-organique par photométrie (2), (3) — méthode très laborieuse — ou par conductimétrie (4) sur les acide aminés. Il a été ensuite proposé une méthode conductimétrique (5) par titrage indirect « en retour », méthode très simple qui permet le titrage simultané des deux groupes fonctionnels des acides aminés, mais avec une incertitude de 2 à 8 % (6), (7).

2. Il est possible de combiner les avantages de ces différentes méthodes, ce qui permet d'augmenter considérablement la précision du titrage. Il suffit pour cela : 1° d'abaisser la constante diélectrique, en opérant en milieu semi-organique; 2° d'effectuer le titrage par la méthode indirecte « en retour ».

Pour titrer l'équivalence acide, 10 ml de la solution à titrer sont additionnés de 25 ml du mélange organique (108 ml de glycol, 52 ml d'alcool absolu et 40 ml d'eau). On ajoute 0,5 ml de soude normale, le titrage s'effectuant, en retour, avec HCl N/5.

Pour le titrage alcalin par NaOH N/5, le milieu organique est constitué par le mélange de 68 ml de glycol et de 132 ml d'eau. On ajoute, à 10 ml de la solution protéinique, 30 ml de la solution de glycol et 0,5 ml de HCl N.

La méthode conductimétrique devient alors extrêmement précise. Pour le mélange équimoléculaire de glycocolle, de leucine, d'alanine et de valine, les valeurs du titrage sont les suivantes :

	Valeur mesurée.	Théorie.
HCl N/5	2,5 ml	2,5
NaOH N/5	2,52	2,5

La précision reste aussi satisfaisante quand le titrage porte sur des mélanges de protéines, par exemple sur des mélanges de sérum de Lapin et d'ovalbumine.

3. Il aurait été satisfaisant de pouvoir mettre ainsi en évidence la combinaison d'un anticorps avec son antigène, cas d'un sérum (Lapin) anti-ovalbumine, dont 1 ml entraîne la floculation immédiate de 2,5 ml d'une solution d'ovalbumine à 8 % et diluée au 1/300e.

En admettant 180 000 pour le poids moléculaire de la globuline-anticorps et 35 000 pour celui de l'ovalbumine et en supposant que la combinaison soit moléculaire, les conditions précédentes montrent que 3,3 mg de la globuline-anticorps se sont combinés à 0,65 mg d'ovalbumine.

Si l'on admet, d'une part, avec Ettisch et Schulze ([8]) que la molécule de globuline possède 145 groupes dissociés du côté alcalin de son point isoélectrique et que l'ovalbumine en contienne 30, le nombre des groupes dissociés est égal, avant toute combinaison, à

$$\text{pour la globuline } \frac{145}{180\,000}\cdot 3{,}3.10^{-3} = 2{,}6.10^{-6},$$

$$\text{pour l'ovalbumine } \frac{30}{35\,000}\cdot 0{,}65.10^{-3} = 0{,}55.10^{-6},$$

soit au total $3{,}15.10^{-6}$.

Si l'on admet que la combinaison de l'anticorps et de l'antigène s'opère sur deux seulement des groupes dissociés de chacune des molécules, cette combinaison fait subir à la valeur précédente une diminution égale à $0{,}6.10^{-6}$. Le titrage de 1.10^{-6} équivalent correspondant à 0,005 ml du réactif de titrage, cette variation reste inaccessible à la méthode conductimétrique.

(*) Séance du 25 mai 1959.
([1]) *J. Gen. Physiol.*, 6, 1924, p. 201.
([2]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 10, 1943, p. 351.
([3]) J. Loiseleur et Mlle M. J. Thillard, *Bull. Soc. Biol.*, 12, 1944, p. 481.
([4]) J. Loiseleur et Mlle D. Lesage, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 969.
([5]) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 136.
([6]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 183.
([7]) J. Loiseleur et Mlle L. Catinot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 817.
([8]) *Bioch. Z.*, 265, 1933, p. 370.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude chronaximétrique des effets inhibiteurs qu'exercent l'adénine et la guanine sur quelques substances cancérigènes.* Note de MM. **Raoul Lecoq**, **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. René Fabre.

La méthode des injections décalées ayant montré l'antagonisme nerveux des substances cancérigènes et antimitotiques, il convenait d'étudier le comportement de quelques autres substances (spécialement l'adénine et la guanine) capables d'exercer une même action inhibitrice et de rechercher si ces substances adjointes aux antimitotiques n'entravent pas leur action neutralisante sur les substances cancérigènes.

Dans une précédente Note, nous avons établi que les substances cancérigènes et les substances antimitotiques (cinq des premières et quatre des secondes étant utilisées) exercent entre elles une action inhibitrice sur les effets nerveux de chacune d'elles, paraissant liée à une action spécifique de ces substances [1]. Sachant, d'autre part, qu'en clinique l'adénine (vitamine B_4) est fréquemment associée aux substances antimitotiques pour prévenir ou ramener à la normale les troubles sanguins agranulocytiques dus à l'emploi prolongé des dites substances [2], nous nous sommes proposés de rechercher, sur le Rat blanc et par la méthode chronaximétrique, le rôle que peut exercer l'adénine et une purine très proche, la guanine, sur l'action des substances cancérigènes sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils et sur l'effet inhibiteur qu'exercent les antimitotiques vis-à-vis de ceux-ci.

Dans une première série de recherches nous avons pratiqué des injections décalées (intrapéritonéales ou sous-cutanées) opposant les cinq cancérigènes et les quatre antimitotiques précédemment utilisés à l'adénine et la guanine. Quel que soit l'ordre dans lequel sont injectées les substances, nous avons constaté l'action chronaximétrique inhibitrice qu'exercent entre elles quatre sur cinq des substances cancérigènes (le dibenzanthracène injecté à la dose de 0,5 mg, le méthylcholanthrène, l'aminoazotoluène et le diméthylaminoazobenzène à la dose de 1 mg) et l'adénine (injectée à raison de 1 mg). Seul, le benzopyrène fait exception; la réponse chronaximétrique subsiste, que l'injection de benzopyrène (1 mg) soit faite avant ou après l'injection d'adénine. A l'inverse, les effets nerveux de l'injection de 0,5 mg de guanine sont neutralisés par le benzopyrène et *vice versa;* aucune interréaction ne s'observe entre la guanine et les autres cancérigènes.

Aux mêmes doses, adénine et guanine n'entravent aucunement les perturbations chronaxiques dues à l'injection de cholestérol (5 mg), ou d'un des quatre antimitotiques précédemment étudiés; aminoptérine (0,1 mg), éthylène-imine-quinone ou E 39 (0,05 mg), chlorhydrate de méthyl-bischloréthylamine (0,2 mg) ou désacétylméthylcolchicine (0,1 mg).

Cette action curieuse et complémentaire de l'adénine et de la guanine dans la neutralisation des effets nerveux *aigus* des cancérigènes nous a conduits à chercher si la même action se retrouve sur les effets nerveux *chroniques* des mêmes substances. Prenant comme élément de comparaison l'injection d'éthylène-imine-quinone ou E 39, faite à raison de 0,05 mg et dès que les troubles chronaxiques sont instaurés par l'injection quotidienne des cinq cancérigènes, nous avons pu ainsi constater que l'inhibition des chronaxies nerveuses est régulièrement obtenue, en 3 à 5 jours, bien que soit poursuivie l'injection des cancérigènes. Des résultats analogues furent observés en 6 à 8 jours avec la guanine, dans le cas du benzopyrène, et en 2 à 6 jours lorsque l'adénine est opposée à l'action des quatre autres cancérigènes; dans tous les autres cas les effets chroniques subsistaient. On retrouve donc, dans la neutralisation des manifestations chroniques, la même action complémentaire qu'exercent vis-à-vis des effets aigus l'adénine et la guanine. Si les deux techniques d'investigation sont de même valeur, la première est beaucoup plus rapide.

Utilisant la méthode des injections décalées, nous avons également pu observer que l'acide désoxyribonucléique (dont Huant a établi l'action antitoxique exercée sur le benzopyrène et le méthylcholanthrène), le coenzyme A (dont Perrault et coll. ont montré l'action protectrice hépatique vis-à-vis du diméthylaminoazobenzène) et le cytochrome C (dont on connaît le rôle dans la synthèse des acides nucléiques), utilisés en doses suffisantes permettent, comme les antimitotiques déjà étudiés, la neutralisation des effets nerveux des cinq cancérigènes.

Étant donné que l'adénine et la guanine peuvent se trouver associées à l'utilisation en clinique de certains antimitotiques, nous nous sommes proposé, dans une seconde série de recherches, de savoir si de telles associations s'opposent à l'action inhibitrice qu'exerce, prise comme exemple, l'éthylène-imine-quinone sur les effets nerveux du benzopyrène. Conjointement, nous avons étudié le retentissement que peuvent avoir dans les mêmes conditions diverses vitamines du groupe B, la cocarboxylase, le coenzyme A et le cytochrome C. L'inhibition des effets nerveux des cancérigènes après injection préalable d'éthylène-imine-quinone (E 39) n'est perturbée ni par adjonction d'adénine ou de guanine, ni par addition de coenzyme A ou de cytochrome C, ce qui est en faveur d'un emploi thérapeutique simultané de ces substances. Par contre, la présence de thiamine, de riboflavine, de nicotinamide, d'acide pantothénique, de pyridoxine ou de cocarboxylase ne permet plus la neutralisation des effets nerveux du benzopyrène par l'éthylène-imine-quinone.

Dans les mêmes conditions, l'adénine et la guanine injectées ensemble et en même temps que l'aminoptérine, le chlorhydrate de méthyl-bischloréthylamine ou la désacétylcolchicine n'empêchent pas ces substances d'inhiber les perturbations chronaxiques produites par l'injection de benzopyrène.

Conclusions. — La méthode des injections décalées permet de mettre en évidence l'inhibition des perturbations chronaxiques du dibenzanthracène, du méthylcholanthrène, de l'aminoazotoluène et du diméthylaminoazobenzène, par l'adénine, et l'inhibition des effets nerveux du benzopyrène, par la guanine. Des résultats identiques s'observent dans l'inhibition des effets chroniques des mêmes cancérigènes. Cette action élective complémentaire de l'adénine et de la guanine est à rapprocher de la neutralisation des effets nerveux des cinq cancérigènes précités par l'aminoptérine, l'éthylène-imine-quinone, le chlorhydrate de méthyl-bis-chloréthylamine et la désacétylméthylcolchicine. Une action générale analogue est obtenue avec des doses suffisantes d'acide désoxyribonucléique, de coenzyme A et de cytochrome C.

L'adénine ou la guanine associées à l'éthylène-imine-quinone n'entravent pas l'inhibition par cette substance des effets nerveux du benzopyrène. Le coenzyme A et le cytochrome C ne gênent pas davantage cette action. Mais, la thiamine, la riboflavine, la nicotinamide, l'acide pantothénique, la pyridoxine et la cocarboxylase l'empêchent de se manifester. L'adénine et la guanine, associées à l'aminoptérine, le chlorhydrate de méthyl-bis-chloréthylamine ou la désacétylméthylcolchicine, ne s'opposent pas à la neutralisation chronaximétrique par ces substances des effets du benzopyrène.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 472.

(2) M. Zara, *Presse médicale*, 65, 1957, p. 143; R. Lecoq. *Bull. Acad. nat. Méd.*, 38, 1957, p. 78; M. Zara et Gilbert-Dreyfus, *Sem. méd. Hôp. Paris*, 34, 1958, p. 33.

(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye,*
Service Laboratoire et École des Hautes-Études,
Laboratoire de Neurophysiologie de l'Excitabilité.)

PHARMACODYNAMIE. — *Activité analgésique expérimentale de la lévomépromazine.* Note de Mmes **Simone Courvoisier** et **Odette Leau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Confirmation expérimentale, à l'aide de diverses techniques, de l'activité analgésique observée en clinique avec la lévomépromazine.

La lévomépromazine (7044 R. P.) ou méthoxy-3 (méthyl-2' diméthylamino-3' propyl)-10 phénothiazine lévogyre, dont nous avons précédemment étudié les propriétés pharmacologiques générales (1) a trouvé, à côté de la chlorpromazine, un vaste champ d'application dans la thérapeutique des maladies mentales. Dès le début de leur expérimentation, les cliniciens se sont aperçus que la lévomépromazine possédait d'excellentes propriétés analgésiques qui ont permis à Sigwald et coll. (2), (3), de traiter avec succès des syndromes douloureux très divers (algies zostériennes, douleurs tabétiques et cancéreuses, névralgies essentielles du trijumeau). Au cours de son emploi en thérapeutique psychiatrique qui porte maintenant sur deux ans, aucun effet de toxicomanie n'a jamais été observé, bien que des doses très diverses aient été administrées pendant des périodes prolongées.

Nous avons repris l'étude de ce produit au laboratoire pour préciser son activité analgésique, sur la Souris, en utilisant des méthodes d'algésimétrie faisant intervenir des stimulus douloureux aussi variés que possible; nous avons fait appel, en les modifiant légèrement, aux techniques suivantes que nous décrirons en détail dans une Publication ultérieure (4) :

1° stimulation mécanique : douleur provoquée par pincement du périnée de l'animal (5);

2° stimulation thermique : douleur provoquée par des rayons calorifiques d'une lampe concentrés sur la queue de l'animal (thermalgie par irradiation) (6) ou au niveau des pattes au moyen d'une plaque chauffante sur laquelle repose l'animal (thermalgie par contact) (7);

3° stimulation électrique : douleur provoquée par un courant électrique appliqué au moyen d'une électrode caudale ou rectale (4).

Suivant les cas, nous notons la dose de produit permettant, soit d'obtenir une analgésie de 50 % (dose 50 % efficace ou DE_{50}), soit d'obtenir un degré donné d'analgésie sur 50 % des animaux (dose 50 % active ou DA_{50}), soit de supporter un stimulus double du stimulus maximum toléré sans réaction par les animaux témoins (dose 200 % efficace ou DE_{200}).

Nous avons comparé l'activité de la lévomépromazine, selon qu'elle est administrée par voie orale ou par voie sous-cutanée, à celle d'analgésiques connus tels que la morphine, l'amidone et le pyrrolamidol. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I :

TABLEAU I.

Produits.	Toxicité. DL$_{50}$ (mg/kg). s. c.	p. o.	Techniques d'algésimétrie. Stimulation mécanique — DE$_{50}$ (mg/kg). s. c.	p. o.	Stimulation thermique par irradiation DA$_{50}$ (mg/kg). s. c.	p. o.	Stimulation thermique par contact DE$_{50}$ (mg/kg). s. c.	p. o.	Stimulation électrique. Électrode caudale DE$_{200}$ (mg/kg). s. c.	p. o.	Stimulation électrique. Électrode rectale DE$_{200}$ (mg/kg). s. c.	p. o.
Lévomépromazine.........	350	400	5,5	15,0	4,0	6,0	2,5	5,0	4,0	8,0	5,0	10,0
Morphine......	420	610	23,0	120	6,0	19,0	12,0	Sup. à 50	27,0	Sup. à 50	16,0	Sup. à 50
Amidone.......	40	67	14,0	Sup. à 20	2,5	9,0	12,0	Sup. à 40	25,0	Sup. à 40	18,0	Sup. à 30; 40 = toxique
Pyrrolamidol...	175	175	4,5	25	0,6	12,0	4,5	37	7,5	14,5	3,0	25,0

La lévomépromazine apparaît donc comme le produit le plus régulièrement actif par les deux voies d'administration. Par voie orale, surtout, elle se montre plus avantageuse que les trois autres produits examinés parallèlement.

Les résultats de l'étude expérimentale corroborent les observations cliniques concernant la remarquable activité analgésique de la lévomépromazine.

(1) S. COURVOISIER et al., *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 137.
(2) J. SIGWALD et al., *Presse Médicale*, 64, 1956, p. 2011.
(3) J. SIGWALD et al., *Presse Médicale*, 67, 1959, p. 344.
(4) S. COURVOISIER, O. LEAU et A. SAUSSE (sous presse).
(5) E. HESSE, *Arch. Exp. Pat. u. Pharm.*, 158, 1930, p. 233.
(6) F. D'AMOUR et D. SMITH, *J. Pharm.*, 72, 1941, p. 74.
(7) J. JACOB et al., *Arch. int. Pharmacodyn.*, 90, 1952, p. 301.

PHARMACODYNAMIE. — *Étude comparative de la répartition de ^{45}Ca et ^{24}Na entre le plasma sanguin et différents organes du Rat* [1]. Note de M. **Jean-Claude Stoclet**, transmise par M. René Fabre.

Le cœur et l'utérus, particulièrement sensibles à la privation de calcium se disguent sur le plan biochimique, chez le Rat, par le fait qu'ils sont le siège d'échanges calciques rapides avec le plasma, ces échanges n'étant pas circonscrits aux espaces extracellulaires.

Dans une précédente Note [2], nous avons rapporté les résultats d'expériences réalisées chez le Rat au moyen de ^{45}Ca et ayant trait à l'étude des échanges de calcium entre le plasma sanguin et divers organes. Ces résultats ont fait apparaître une intensité particulièrement élevée de ces échanges au niveau du tissu cardiaque où le calcium est complètement renouvelé 30 mn après l'injection intrapéritonéale du traceur. Dans ces conditions, nous nous sommes demandé si ce « calcium rapidement échangé » se trouve partiellement ou totalement dans le compartiment extracellulaire. Sachant que le ^{24}Na se distribue dans les liquides extracellulaires d'une façon pratiquement exclusive [3] nous avons entrepris l'étude comparative de la répartition du ^{24}Na et du ^{45}Ca entre le plasma sanguin et quelques organes différemment sensibles à la privation de calcium : le cœur, l'utérus, le muscle strié et l'intestin grêle [4].

Avant d'exposer les modalités de nos expériences et leurs résultats, il nous faut définir un certain nombre de termes et préciser le principe de nos calculs :

1° Les dosages étant effectués 30 mn après l'injection du traceur, le rapport de la radioactivité spécifique du calcium des divers organes à celle du calcium plasmatique, multiplié par 100, mesure le pourcentage de calcium renouvelé, que nous dénommons pour plus de commodité « calcium rapidement échangé ».

2° « L'espace sodium » indique le volume occupé par l'ion sodium dans l'organisme entier et dans les différents tissus prélevés. On l'exprime en volume pour-cent et on le calcule en établissant :

— pour l'organisme entier, le rapport de la radioactivité en ^{24}Na injectée par 100 g d'animal à la radioactivité en ^{24}Na retrouvée par millilitre de plasma;

— pour chaque organe, le rapport de la radioactivité par gramme d'organe à la radioactivité retrouvée par millilitre de plasma, pour le ^{24}Na, multiplié par 100.

3° « L'espace calcium apparent 30 mn » exprime le volume occupé par l'ion calcium dans l'organisme entier et les différents organes, 30 mn après administration du ^{45}Ca. Il se calcule en effectuant les quotients des radio-

activités en ^{45}Ca suivant les mêmes modalités que pour le ^{24}Na et s'exprime aussi en pour-cent.

4° Le « calcium extracellulaire » mesure la quantité de calcium se trouvant dans les liquides extracellulaires. On le calcule en effectuant le produit de la concentration en calcium dans le plasma par le volume extracellulaire.

A des rats blancs de souche Wistar, pesant 200 ± 5 g, on injecte par voie intrapéritonéale, simultanément ou séparément, 15 μC de $^{45}CaCl_2$ (0,02 mg de Ca) et 5 μC de $^{24}NaCl$ (obtenu à partir de Na_2CO_3 irradié), dans 0,5 ml de soluté isotonique de NaCl. 30 mn après l'injection, on prélève le sang et les organes. Pour chaque échantillon, pesé, on mesure immédiatement la radioactivité γ due au ^{24}Na. Puis on dose le calcium total et détermine au compteur Geiger-Müller la radioactivité β due au ^{45}Ca, après décroissance du ^{24}Na.

Nous avons mesuré « l'espace calcium apparent 30 mn » chez 8 rats mâles et 8 femelles, « l'espace sodium » chez 12 femelles.

Les résultats expérimentaux confirment les données de notre première Note ([2]) et les complètent par l'apport des valeurs trouvées sur l'utérus. De grandes différences apparaissent entre la répartition du ^{24}Na et celle du ^{45}Ca. Dans tous les cas, « l'espace calcium apparent 30 mn » est significativement supérieur à « l'espace sodium » (tableau I), ce qui tend à prouver que le calcium n'est pas uniquement localisé dans les liquides extracellulaires.

TABLEAU I.

« Espace sodium » et « Espace calcium apparent 30 mn » chez le Rat, exprimés en volume pour cent ± l'écart type.

	Corps entiers.	Cœur.	Utérus.	Intestin grêle.	Muscle strié.
Espace Na	27,0 ± 2,0	25,8 ± 2,7	46,7 ± 5,2	17,2 ± 4,2	14,0 ± 1,8
Espace Ca apparent 30 mn	86,0 ± 21,1	32,9 ± 9,4	99,8 ± 22,7	28,4 ± 9,0	16,3 ± 3,6

Le tableau II permet la comparaison entre les quantités de calcium, total, rapidement échangé et extracellulaire de chaque organe.

TABLEAU II.

Teneur en calcium total, rapidement échangé et extracellulaire du plasma sanguin et de différents organes chez le Rat.

	Calcium total en méquiv pour 100 g de tissu frais.	Calcium rapidement échangé en pour-cent du calcium total.	Calcium rapidement échangé en méquiv pour 100 g de tissu frais.	Calcium extracellulaire en méquiv pour 100 g de tissu frais.
Plasma	0,50	–	–	–
Cœur	0,19	100	0,19	0,13
Utérus	0,45	100	0,45	0,23
Intestin grêle	0,38	37	0,14	0,09
Muscle strié	0,30	33	0,10	0,07

Cette comparaison amène à faire remarquer que, parmi les organes étudiés, le cœur et l'utérus se distinguent à double titre : par le fait que le cœur est le plus pauvre en calcium et l'utérus le plus riche, et parce que dans ces deux organes, le calcium est totalement échangé 30 mn après l'administration intrapéritonéale du ^{45}Ca. Cependant, cet échange rapide n'est pas circonscrit à l'espace extracellulaire, comme l'indique la différence entre les taux du « calcium rapidement échangé » et du « calcium extracellulaire ».

Conclusion. — L'étude comparée de la répartition du ^{45}Ca et du ^{24}Na après injection intrapéritonéale chez le Rat permet d'établir que le calcium n'est pas uniquement extracellulaire même dans le cœur et l'utérus qui, cependant, l'ont échangé totalement 30 mn après l'injection. Ces deux organes qui, au cours d'études physiologiques, se sont montrés particulièrement sensibles à la privation de calcium (4) se distinguent également sur le plan biochimique par le fait que les échanges calciques dont ils sont le siège sont particulièrement intenses quoique ceux-ci ne soient pas circonscrits à leurs espaces extracellulaires.

(1) Ce travail a été effectué au cours d'un stage au Centre d'Études nucléaires de Saclay.

(2) J. C. Stoclet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 974.
(3) F. Morel, *Helv. Physiol. Acta*, 8, 1950, p. 146.
(4) G. Valette, Y. Cohen et H. Huidobro, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 549.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE — *Sur la production de vitamine* B_{12} *par une souche bactérienne isolée de terre tropicale.* Note de M. **Jacques Kauffmann**, présentée par M. Raoul Combes.

Isolement d'une nouvelle souche bactérienne produisant 11 mg de vitamine B_{12} par litre de milieu de culture.

La production de vitamine B_{12} par les microorganismes est mentionnée pour la première fois par Stockstadt en 1948 (1). L'année suivante, la Société Merck aux U. S. A. annonce la production de cette vitamine à l'échelon industriel à partir d'une culture de *Streptomyces griseus* (2). L'extraction à partir du bouillon de fermentation se révèle nettement plus rentable que celle à partir du foie. Une recherche intensive de nouvelles souches de microorganismes produisant activement de la vitamine B_{12} est alors entreprise dans de nombreux laboratoires. Des milliers de souches (champignons, levures, actinomycètes, bactéries) isolées de différents milieux (terre, litière, détritus divers, nodosités de légumineuses) ont été étudiées [(3) à (16)]. La majorité de ces microorganismes synthétisent de la vitamine B_{12}, mais en quantité très faible, inférieure à 1 mg de vitamine par litre de milieu de culture. Les microorganismes les plus actifs : *Streptomyces olivaceus* et *Propionibacterium freudenreichii* ATCC 6207 ont été trouvés respectivement par Hall, Benjamin, Wiesen et Tsuchiya en 1951 (17) et par Leviton et Hergrove en 1952 (18). *Streptomyces o.* produit 2 mg de vitamine par litre; *Propionibacterium f.* 2,5 mg après 144 h de culture. Ce dernier microorganisme est utilisé actuellement dans l'industrie pour la production de la vitamine B_{12}.

Poursuivant nos recherches sur la microbiologie des sols tropicaux, nous avons isolé une souche bactérienne, aérobie, mobile, Gram négatif, se présentant sous la forme d'un fin bâtonnet de $0{,}5 \times 1\ \mu$ environ. Une aération insuffisante du milieu de culture provoque des formes géantes pouvant atteindre 10 μ. Cette bactérie se caractérise par un très grand pouvoir de synthèse de la vitamine B_{12}; 11 mg de vitamine par litre de milieu sont obtenus après 96 h de culture agitée, soit plus de 4 fois le maximum publié jusqu'à ce jour. La majorité de la vitamine se trouve à l'état intracellulaire, elle diffuse dans le milieu par simple chauffage.

Les dosages ont été effectués avec *Escherichia coli* 546 de la collection de l'Institut Pasteur suivant la méthode de Burckolder (19) modifiée par Calet et Rérat (20). La chromatographie sur papier au butanol (21) a révélé que cette teneur de 11 mg est bien due à de la vitamine B_{12} vraie.

(1) E. L. R. Stokstad, *J. Lab. Clin. Med.*, 33, 1948, p. 860.
(2) Merck, Brit. Pat., n° 18.236, 1949.

(3) E. L. RICKES, *Science*, 108, 1948, p. 634.
(4) G. A. EMERSON, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, New York, 70, 1949, p. 392.
(5) H. H. FRICKE, *Fed. Proc.*, 9, 1950, p. 173.
(6) H. A. NELSON, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.*, 118 th Meeting, 16, 1950.
(7) E. R. HALBROOK, FAY CORDS, A. R. WINTER et T. S. SUTTON, *J. Nutr.*, 41, n° 1, 1950.
(8) H. H. HALL, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.*, 118th Meeting, 20, 1950.
(9) W. G. JACKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 337.
(10) M. O. BURTON et A. G. LOCHHEAD, *Canad. J. Bot.*, 29, 1951, n° 4.
(11) H. H. HALL et H. M. TSUCHIYA, U. S. Pat., n° 2.561.364, 1951.
(12) H. H. HALL, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.*, 119th Meeting, 22, 1951.
(13) M. O. BURTON et A. G. LOCHHEAD, *Canad. J. Bot.*, 30, 1952, n° 5.
(14) V. C. VORA, *J. Sc. Industr. Res.*, 15 A, 1956.
(15) K. SHETE et V. C. VORA, *J. Sc. Industr. Res.*, 15 B, 1956.
(16) C. F. HINZ, *Bact. Proc.*, A 61, 1957.
(17) H. H. HALL, J. C. BENJAMIN, C. F. WIESEN et H. M. TSUCHIYA, Abstr., 119th Meeting, *Amer. Chem. Soc.*, 22 A, 1951.
(18) A. LEVITON et R. HERGROVE, *Industr. Engng. Chem.*, 44, 1952.
(19) R. R. BURKHOLDER, *Science*, New York, 114, 1951, p. 459.
(20) C. CALET et A. RERAT, *Ann. Zoo.*, 111, 1954, p. 247.
(21) F. PATTE, *Ann. Pharm. Fr.*, 9, n° 1, 1951.

(Office de la Recherche scientifique et technique Outre-mer, Laboratoire de microbiologie du sol.)

SÉROLOGIE. — *Préparation d'un sérum antichylomicrons spécifique.* Note (*) de MM. **Meier Burstein** et **Jean Samaille**, présentée par M. Léon Binet.

En immunisant des lapins par des injections de chylomicrons isolés à partir d'un plasma humain lipémique, on peut préparer un sérum antichylomicrons spécifique. Celui-ci ne précipite pas les β-lipoprotéines. Le sérum anti-β-lipoprotéines ne flocule pas les chylomicrons. Les chylomicrons et les lipoprotéines de faible densité de sérum clair sont immunologiquement distincts.

A la suite des travaux sur le sérum anti-β-lipoprotéines spécifique [1], nous avons immunisé des lapins contre des chylomicrons d'origine humaine. L'activité de l'immunsérum ainsi obtenu a été comparée à celle du sérum anti-lipoprotéines.

A l'état normal, on ne trouve des chylomicrons en quantité importante que dans le plasma post-prandial. Ce sont des particules de faible densité constituées essentiellement de glycérides qui forment un groupe hétérogène. Cette Note concerne les particules qui remontent à la surface après centrifugation à 18 000 t/mn.

Les chylomicrons ont été isolés à partir du plasma frais, fortement lactescent, prélevé en période post-prandiale chez des donneurs normaux (200 ml environ par donneur). Pour éviter de centrifuger à grande vitesse des volumes importants, les chylomicrons ont été floculés au préalable par l'héparine en présence de $CaCl_2$ [2]. La couche de chylomicrons qui surnage à la surface est suspendue après plusieurs lavages dans du NaCl à 9 ‰; après avoir éliminé le $CaCl_2$ par dialyse, on centrifuge 1 h et demie à 0° C à 18 000 t/mn. La pellicule jaune qui remonte à la surface est lavée, recentrifugée et finalement suspendue dans une solution saline isotonique. On obtient ainsi une émulsion stable qui peut renfermer jusqu'à 70 g de lipides par litre; le rapport lipides/protides est de 1,3 à 2 %. Pour obtenir un immunsérum, nous avons injecté les chylomicrons par voie intraveineuse, à quatre lapins, deux fois par semaine, pendant trois semaines. Chaque lapin a reçu par injection 100 à 150 mg de lipides et 2 à 3 mg de protides. Les lapins ont été saignés quatre jours après la dernière injection.

Les β-lipoprotéines (ou lipoprotéines de faible densité) ont été isolées à partir du sérum prélevé chez des sujets à jeun, après précipitation sélective par le sulfate de dextrane en présence de $CaCl_2$ [3].

Le sérum anti-β-lipoprotéines a été obtenu en épuisant un sérum de lapin antisérum-humain total avec du sérum humain débarrassé des β-lipoprotéines [4].

Immunsérums et chylomicrons. — Lorsqu'on ajoute les chylomicrons à un immunsérum antichylomicrons, on constate d'abord un accroissement progressif de la densité optique du mélange et ensuite une remontée spon-

tanée des chylomicrons. Après centrifugation à 6 000 t/mn on obtient un sérum parfaitement clair à la surface duquel les chylomicrons forment une pellicule bien séparée.

La floculation est plus rapide à 37° qu'à 20°; en présence d'une faible quantité de chylomicrons elle se fait en quelques minutes; avec un taux de chylomicrons plus élevé elle demande 1 ou 2 h. L'immunsérum est actif après dilution au dixième. Le test de l'anneau est positif.

Contrairement au sérum antichylomicrons, le sérum anti-β-lipoprotéines ne flocule pas les chylomicrons. Il n'y a ni accroissement d'opacité, ni remontée spontanée de chylomicrons, ni clarification après centrifugation à 6 000 t/mn. Le sérum anti-β-lipoprotéines se comporte comme le sérum de lapin témoin non sensibilisé.

Immunsérum antichylomicrons et β-lipoprotéines. — Le sérum antichylomicrons a une activité anti-β-lipoprotéines très faible. En ajoutant une petite quantité de β-lipoprotéines on épuise les anticorps anti-β-lipoprotéines et l'on obtient un sérum anti-chylomicrons spécifique. L'activité anti-β est liée vraisemblablement aux impuretés antigéniques dans l'émulsion injectée.

Épuisement des immunsérums. — Le sérum anti-β-lipoprotéines ne peut pas être épuisé par les chylomicrons et le sérum antichylomicrons ne peut pas être épuisé par les β-lipoprotéines.

Divers auteurs ont étudié le comportement des chylomicrons en présence d'un immunsérum anti-lipoprotéines de faible densité [5], [6]. Aucun travail, par contre, ne concerne l'immunisation par les chylomicrons.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) M. Burstein et J. Oudin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2187.
(2) M. Burstein et J. Samaille, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 664.
(3) M. Burstein, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 527.
(4) M. Burstein et J. Samaille, *Revue française d'Études cliniques et biologiques*, 3, 1958, p. 624.
(5) E. Middleton, *Amer. J. Phys.*, 185, 1956, p. 309.
(6) G. Sandor, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 248.

(*Centre National de Transfusion sanguine, Paris.*)

PATHOLOGIE GÉNÉRALE. — *Toxoplasmose latente et survie d'ultra-virus.* Note (*) de M. **Claude Vermeil** et M. **Jean Lavillaureix**, présentée par M. Robert Courrier.

Toxoplasmes pseudokystiques et virus West Nile se maintiennent en association chez la Souris au moins 49 jours : le protiste est facteur de conservation du virus.

L'association protiste-virus provoquée dans l'organisme d'un hôte, peut-elle entraîner un état de symbiose tel que le protiste évoluant en phase chronique soit facteur de survie pour le virus appelé normalement à disparaître de l'hôte en l'absence du protiste ?

Au cours d'une première série d'investigations ([1]), nous avons recherché si *Toxoplasma gondii* pouvait assurer sous sa forme pseudo-kystique, caractéristique d'une maladie latente, la survie prolongée du virus de la chorio-méningite lymphocytaire (C. M. L.), l'animal utilisé en ce cas était le Lapin, sensible au protiste mais réfractaire au virus, ces deux agents étant inoculés simultanément par voie péritonéale. Par subinoculation à des souris neuves du cerveau des lapins ainsi infectés, nous avons retrouvé *Toxoplasma*, mais sans arriver à récupérer le virus de la C. M. L.

Une autre série de recherches mettant en jeu *Toxoplasma* et un virus rabique fixe, avec la même méthode et le même animal que précédemment (le Lapin est sensible à ces deux agents) ne nous accordait pas plus de succès : nous retrouvions *Toxoplasma* sans pouvoir mettre en évidence l'existence du virus rabique fixe. D'autre part, le virus rabique fixe inoculé à des lapins mis au préalable en toxoplasmose chronique ne « réveillait » pas cette dernière maladie et évoluait pour son propre compte selon la voie d'inoculation choisie.

Ces premiers résultats ne nous permettaient pas de répondre affirmativement à la question que nous nous étions posés. Mais l'hypothèse de Paul ([2]) (dont nous avions alors connaissance) marquait l'intérêt de ce problème : les toxoplasmes latents interviennent-ils comme facteur de localisation ou de prédisposition des localisations encéphalitiques d'infections virusales ?

Reprenant nos précédentes investigations, nous avons utilisé, dans un essai préliminaire, un lot de six souris qui ont été inoculées chacune, par voie péritonéale et simultanément avec : 500 toxoplasmes d'une souche isolée d'un gondi en Tunisie, 0,25 ml d'une émulsion au 1/1 000e (1250 DL 50) faite à partir de cerveaux de souris infectées de virus West Nile (souche Uganda) ([3]).

Nous avons cherché à provoquer la formation d'une toxoplasmose latente chez ces animaux en leur inoculant quotidiennement pendant 6 jours 0,05 ml de diméthylsulfanilamidoisoxazol (Gantrisine Roche à 0,40 g/ml),

équilibre plus difficile à réaliser chez la Souris que chez le Lapin :

deux souris sont mortes 6 jours après l'inoculation, ne présentant pas d'autres signes que ceux d'une toxoplasmose, avec une ascite riche en toxoplasmes;

deux autres souris ont présenté une paraplégie 10 jours après l'inoculation : l'une des deux sacrifiée ce 10e jour a révélé une ascite riche en toxoplasmes ainsi que la présence du virus dans le cerveau. La deuxième a survécu jusqu'au 17e jour de l'inoculation; sacrifiée agonique, il nous était possible, par subinoculation d'un broyat de son cerveau dans le péritoine de souris neuves, de retrouver toxoplasmes et virus West Nile.

Les deux souris survivantes ont été sacrifiées 49 jours après l'inoculation. Par subinoculation de leurs cerveaux, nous avons retrouvé toxoplasmes et virus (le virus présent dans l'ascite et le cerveau des souris subinoculées).

L'obtention de toxoplasmes végétatifs à partir des formes pseudokystiques, au cours des subinoculations, a été accélérée par action de la cortisone.

La présence du virus West Nile a été vérifiée par effet cytopathogène sur les cellules cancéreuses (souche KB), par action pathogène sur la Souris inoculée par voie intracérébrale et par la présence de lésions histologiques spécifiques (3), l'effet pathogène et cytopathogène étant neutralisé par un sérum spécifique anti-West Nile.

Les recherches du virus, au cours de cette expérimentation, ont été pratiquées à partir de matériel congelé à — 25°C, ainsi dépourvu de toxoplasmes vivants. Les souris provenaient d'un élevage exempt de viroses spontanées.

Il y a donc eu, dans ce cas précis d'association toxoplasmes-virus, une survie prolongée du virus West Nile, car sur de nombreuses souris témoins (inoculées du virus seulement), le virus n'a jamais été retrouvé au-delà de trois semaines. Tout semble donc s'être passé comme si les pseudokystes de *Toxoplasma gondii* avaient joué le rôle de conservateur du virus West Nile, c'est-à-dire de réservoir de virus « interne », mais sans qu'il soit possible de définir encore la modalité des relations existant entre pseudokystes et ultra-virus.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) C. Vermeil, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 49, 1956, p. 35-39.

(2) J. Paul, *Klin. Wochenschr.*, 32, 1954, p. 485-489.

(3) J. Lavillaureix, C. Vermeil et A. Petrovic, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 51, 1958, p. 486-489.

(*Institut de Parasitologie, Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine de Strasbourg.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur un phénomène d'inhibition au cours de la fixation de certains hydrocarbures aromatiques sur les protéines cellulaires.* Note de Mme **Pascaline Daudel**, M. **Giorgio Prodi** et Mlle **Bernadette Chenon**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une préapplication de 3.4-benzopyrène inhibe très fortement la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène sur les protéines cellulaires. On examine dans quelle mesure ce fait pourrait permettre de préciser le mécanisme de la cancérisation par les substances chimiques.

Introduction. — La présence, chez un hydrocarbure aromatique, d'une région K apte à réagir par addition, semble favoriser l'apparition du pouvoir cancérogène, tandis que la présence d'une région L réactive paraît, au contraire, s'opposer à l'existence de ce pouvoir oncogène [1]. On sait aussi [2] que certains corps non cancérogènes et dénués de région K (comme le 1.2-3.4-dibenzanthracène) se fixent autant sur les protéines cellulaires que les substances les plus cancérogènes.

Pour interpréter ces faits, on a admis [3] que les hydrocarbures aromatiques doivent pouvoir se fixer aux protéines soit par une région L, soit par une région K, ce dernier *mode de liaison étant seul efficace*.

Des expériences de Heidelberger et Moldenhauer [4] peuvent être comprises en admettant que corps cancérogènes et corps non cancérogènes ne se fixent pas sur les mêmes régions des protéines. On est ainsi tenté de penser que les régions L et les régions K réagiraient de façons indépendantes sur les protéines cellulaires. S'il en était ainsi, on devrait s'attendre à ce qu'une application préalable de benzopyrène (substance cancérogène ne possédant qu'une région K) ne gêne pas la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène (corps non cancérogène ne possédant qu'une région L).

Description et résultats des expériences. — Afin de voir s'il en est bien ainsi, nous avons réalisé l'expérience suivante :

Trois groupes de chacun six souris femelles d'environ 6 à 8 mois de la lignée XVII *nc* de l'Institut du Radium, sont traités comme suit :

Les souris du premier groupe reçoivent 3 fois à 24 h d'intervalle une application, sur une surface de 4 cm^2 de peau préalablement épilée de la région cervicodorsale, 180 μg de 3.4-benzopyrène non marqué, en solution dans 2/10e de millilitre de benzène spectroscopiquement pur.

Les souris du deuxième groupe reçoivent, dans les mêmes conditions et aux mêmes temps, des applications de 1.2-3.4-dibenzanthracène (préparé par Mlle Lavit du laboratoire de M. Buu-Hoï) également inactif, la dose étant pour cet hydrocarbure de 200 μg dissout dans 2/10e de millilitre de benzène, par animal.

Enfin les souris du troisième groupe ne subissent aucune application préalable d'hydrocarbure et serviront de témoins.

Rappelons que les animaux sont gardés pendant toute la durée de l'expérience à l'obscurité dans des cages individuelles et reçoivent nourriture et eau *ad libitum*.

24 h après la dernière application d'hydrocarbure non radioactif, les régions de peau traitées des souris des groupes 1 et 2 sont lavées abondamment avec du benzène afin de les débarrasser de l'hydrocarbure non actif qui subsiste. Les souris du groupe 3 subissent le même traitement afin que leur peau soit dans le même état que celle des autres animaux.

Enfin chaque animal des trois groupes reçoit une application de 200 μg de 1.2-3.4-dibenzanthracène 9 C14 (préparé par le Docteur Evans du Radiochemical Centre d'Amersham) dissout dans 2/10e de millilitre de benzène.

24 et 48 h après l'application de l'hydrocarbure radioactif, trois souris de chaque groupe sont sacrifiées par asphyxie à l'éther. La région de peau traitée, débarrassée de l'excès d'hydrocarbure radioactif par lavage par du benzène, est finalement prélevée. La majeure partie de son derme est éliminée en utilisant la technique décrite par Heidelberger (5).

Puis les peaux des trois animaux d'un même groupe sont rassemblées et réduites en petits fragments. Ceux-ci sont placés dans un mortier en porcelaine où on les traite à plusieurs reprises par de l'azote liquide et les broye jusqu'à obtention d'une poudre fine. Dans cet état, la peau est agitée magnétiquement pendant 24 h à une température voisine de 0° C en présence de quelques millilitres d'une solution 0,154 M de chlorure de potassium. Une centrifugation à une accélération de 600 g permet d'obtenir une fraction de protéine soluble et une fraction de protéine insoluble qui sont alors traitées selon une technique déjà décrite (5).

L'activité des deux fractions protéiniques des trois groupes de souris est mesurée à l'aide du compteur cloche. Le tableau donne successivement les rapports des activités spécifiques portées par les protéines solubles (S) et insolubles (I) des souris du premier et du deuxième groupe, aux activités spécifiques des protéines correspondantes provenant des animaux témoins du troisième groupe.

	1er jour.		2e jour.	
Nature de la préapplication.	S.	I.	S.	I.
1.2-3.4-dibenzanthracène	54 %	78 %	58 %	100 %
3.4-benzopyrène	22 %	48 %	33 %	69 %

Chaque valeur donnée dans ce tableau résulte de la moyenne relative à une expérimentation sur six animaux.

Conclusion. — Nous voyons que contrairement à ce que nous attendions, le 3.4-benzopyrène inhibe la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène radioactif plus que le 1.2-3.4-dibenzanthracène ne peut le faire lui-même.

Il est intéressant de rapprocher ce fait du résultat obtenu par Heidelberger et Moldenhauer (4) montrant, qu'au contraire, le 1.2-3.4-dibenzan-

thracène n'inhibe pratiquement pas la fixation d'un cancérogène comme le 1.2-5.6-dibenzanthracène. On pourrait interpréter ces faits en admettant que la fixation des cancérogènes sur les protéines cellulaires a un effet plus irréversible, plus destructeur, que celle des hydrocarbures non cancérogènes en accord avec les théories [6] qui attribuent aux corps cancérogènes un rôle destructeur de certains éléments régulateurs du mécanisme de la division cellulaire. Mais il reste indispensable de mesurer la généralité de ces résultats en recherchant si, dans la famille des hydrocarbures précités, il se confirme que le pouvoir inhibiteur varie comme le pouvoir cancérogène.

On notera que toutes ces expériences d'inhibition de l'interaction avec les protéines laissent penser que les hydrocarbures ne peuvent se fixer qu'en une série assez limitée de places dans la cellule, en accord avec les hypothèses formulées depuis longtemps pour rendre compte d'un certain antagonisme entre les substances cancérogènes [7].

(1) *Voir* par exemple : A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structures moléculaires*, Masson, Paris, 1955.
(2) C. HEIDELBERGER et M. MOLDENHAUER, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.
(3) O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1033.
(4) C. HEIDELBERGER et M. MOLDENHAUER, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 446.
(5) W. WIEST et C. HEIDELBERGER, *Cancer Research*, 13, 1953, p. 246.
(6) *Voir* par exemple : E. C. MILLER et J. A. MILLER, *Cancer Research*, 12, 1952, p. 547.
(7) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, R. DAUDEL et G. RUDALI, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 282.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1959.

(*Suite*).

Extraits de *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 169, 1934 : *Ueber die Änderung der Reaktionsfähigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit des Schwefels bei der Umwandlungstemperatur*, von J. ARVID HEDVALL, A. FLOBERG, PÅL G. PALSSON. — 27, 1934 : *Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität*, von J. ARVID HEDVALL, R. HEDIN, O. PERSSON. — 29, 1935 : *Ueber einen chemisch-elektrischen Curie-Punkt-Effekt, ein Analogon zu dem chemisch-magnetischen*, von J. ARVID HEDVALL, ROLF W. PAULY. — 29, 1935 : *Ueber den Einfluss der ferromagnetischen Umwandlung auf die Katalysierfähigkeit von Nickel in bezug auf die Reaktion* $2CO=CO_2+C$, von J. ARVID HEDVALL, FOLKE SANDFORD. — 30, 1935 : *Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität.* IV. *Hydrierung von* CO *und* C_2H_4 *über Nickel und* CO_2*-Bildung aus* CO *über der Heusler-Legierung* $MnAlCu_2$, von J. ARVID HEDVALL, RUNE HEDIN. 32, 1936 : *Ueber die Einwirkung von Bestrahlung auf das Adsorptionsvermögen festen Stoffe.* I, von J. ARVID HEDVALL. — 41, 1938 : *Magnetische Umwandlung und Katalytische Aktivität.* V. *Ueber den Verlauf der katalytischen Hydrierung von flüssigen ungesättigten Verbindungen im Gebiet des Curie-Intervalls ferromagnetischer Katalysatoren*, von J. ARVID HEDVALL, HELGE BYSTRÖM. — 41, 1938 : *Magnetische Umwandlung und Katalytische Aktivität.* VI. *Katalytische Versuche mit* $MgO.Fe_2O_3$ *und verschiedenen Eisen- und Stahlsorten im Gebiet des Verlustes ihrer ferromagnetischen Eigenschaften*, von J. ARVID HEDVALL, A. BERG. — 196, 1950 : *Ueber die Belegung von Glasoberflägen mit Schutzfilmen*, von J. ARVID HEDVALL, ROBERT JAGITSCH, GILLIS OLSON; 9 fasc. 23 cm.

Reactions between substances in solid state with special regard to systems containing silica, by J. ARVID HEDVALL, in *Proceedings of the symposium on the chemistry of cements*, 1938, t. 42; 1 fasc. photocopié 21 cm.

The reactivity of solids in theory and in technical application, by J. ARVID HEDVALL, in *Proceedings of the international symposium on the reactivity of solids*. Gothenburg, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits de IVA, 4, 1939 : *Untersuchungen über die Rolle der Ausbildungsform und Vorbehandlungen bei der Beurteilung der chemischen Aktivität einiger technisch wichtiger Präparate*, I, II, von ROBERT JAGITSCH, J. ARVID HEDVALL, E. BRAZEE. — 1, III, 1940 : *Ueber den zusammenhang zwischen dem Temperaturinkrement des Emaniervermögens und der Ionenbeweglichkeit in festen Salzen*, von ROBERT JAGITSCH.

— 3, IV, 1940 : *Messungen von Ionenbeweglichkeit in elektronischen Halbleitern mittels der Emaniermethode*, von ROBERT JAGITSCH. — 3, 1941 : *Pulverreaktionen unter* 800° *zwischen Kalk und Blei- und Mangansilikaten*, von J. ARVID HEDVALL. — 1, 1942 : *Einwirkung von im gewöhnlichen Sinne nicht reagierenden Gasen auf die chemische Aktivität fester Stoffe*, von J. ARVID HEDVALL. Stockholm; 5 fasc. 25 cm.

Extraits de *Kolloid-Zeitschrift*, Bd 88, Heft 2, 1939 : *Reaktionen im festen Zustand*, von J. ARVID HEDVALL. — Bd 95, Heft 1, 1941 : *Ueber einen strukturempfindlichen photochemischen Effekt an Schichtgittersubstanzen*, von J. ARVID HEDVALL, P. WALLGREN, S MÅNSSON. — Bd 104, Heft 2/3, 1943 : *Ueber den Einfluss der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben*, von J. ARVID HEDVALL, A. LUNDBERG. — Bd 94, Heft 1, 1949 : *Untersuchungen über die Photoaktivität fester Stoffe*. IX, von J. ARVID HEDVALL, G. BORGSTRÖM, GÜNTHER COHN. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff; 4 fasc. 25,5 cm.

Reactions in Solid State between Calcium Oxide and different Preparations of Titanium Dioxide, by J. ARVID HEDVALL, KARL ANDERSSON, in *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research* n° 1010, vol. 38. Tokyo, The Institute of Physical and Chemical Research Komagone, Hongo, 1941; 1 fasc. photocopié 21 cm.

Fehlbau- und Umwandlungserscheinungen in Festkörpen und die Einwirkung auf ihre chemische Aktivität, von J. ARVID HEDVALL, in *Osterreichische Chemiker Zeitung*, 1941, n°s 1/2; 1 fasc. photocopié 20,5 cm.

Reactions in the solid state between calcium oxide and dehydrated kaolin, mica, feldspar, sillimanite or mullite, by J. ARVID HEDVALL, in *Teknisk Tidskrift Kemi*, 1941, Heft 1; 1 fasc. photocopié 29 cm.

Influence des gaz dissous non réactifs sur l'activité d'oxydes, par J. ARVID HEDVALL, in *XXVII*^e *Congrès intern. de Chimie industrielle*, publié par Industrie chimique belge à Bruxelles; 1 fasc. 27 cm.

La réactivité des corps solides selon leur origine, leur structure et leur traitement, par J. ARVID HEDVALL, in *Revue des matériaux de construction*. Paris, n° 409, 1949; 1 fasc. 30,5 cm.

Ueber die Beschleunigung der thermischen Zersetzung von Gips durch Zusätze, von J. ARVID HEDVALL, NILS ABERG, NILS WIBERG, in *Wiener Chemiker-Zeitung*, n^r 1/2, 1943; 1 fasc. photocopié 19 cm.

Extraits de *Chalmers tekniska Högskolas Handlingar*, 1942, n^r 2 : *Pulverreaktionen zwischen Kalk und Entwässertem Ton*, von J. ARVID HEDVALL. — 1942, n^r 4 : *Various types of disturbances in crystal lattices and their influence on chemical reactions and surface activity*, by J. ARVID HEDVALL.— 1942, n^r 9 : *Orientierende Messungen über die Beeinflussung der magnetischen Suszeptibilität durch Struktur- und Gefügeänderungen*, von K. E. ZIMENS, J. ARVID HEDVALL. — 1942, n^r 15 : *Ueber den Reaktionsmechanismus bei Pulverreaktionen*, von J. ARVID HEDVALL. — 1943, n^r 19 : *Ueber das Problem der Zerstörung antiker Gläser*, von J. ARVID HEDVALL, ROBERT JAGITSCH. — 1944, n^r 30 : *Ueber die Notwendigkeit die Einwirkung der Gasatmosphäre in Industrieöfen auf das Brenn- und Schmelzgut näher zu kontrollieren*, von J. ARVID HEDVALL. — 1944, n^r 37 : *Tegelundersökningar*. Del I, av CLAES HEDIN, J. ARVID HEDVALL, BENGT AGGERYD. — 1950, n^r 100 : *New uses for swedish minerals other than ores on transforming flotation apatite to phosphate fertilizer*, by J. ARVID HEDVALL, H.-O. GERNANDT, Y. AKESSON. — 1952, n^r 126 : *An investigation of the reaction* $2CaCO_3+SiS_3$ *at high*

temperatures, by J. ARVID HEDVALL, B. LILJEGREN. — 1955, nr 158 : *Ueber die thermische Zersetzung von Kalziumsulfat bei niedrigen Temperaturen*, von J. ARVID HEDVALL, SVEN NORDENGREN, B. LILJEGREN. — 1959, nr 207 : *On the influence of pre-treatment and transition processes on the adsorption capacity and the reactivity of various types of glass and silica*, av J. ARVID HEDVALL. Göteborg, Gumperts Förlag; 11 fasc. 25 cm.

Extraits de *Acta Chemica Scandinavica*, 1950, nº 4 : *Die thermische Analyse bei der Untersuchung der kristallographischen Umwandlung des Silbersulfates*, von J. ARVID HEDVALL, ROLAND LINDNER, NILS HARTLER. — 1953, nº 7 : *Untersuchungen am System* $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ *mit* BaO *als Zusamittel*, von J. ARVID HEDVALL, ALF BJÖRKENGREN, BENGT RÅHS; 2 fasc. 24 cm.

The influence of preliminary gas treatment on reactivity of solids especially in the silica and alumina systems, by J. ARVID HEDVALL, in *Silicates industrials*, t. XVI, nº 6, 1951; 1 fasc. 29,5 cm.

Trockensinterung und Obeflächenaktivität, von J. ARVID HEDVALL, in *Deutschen Keramischen Gesellschaft in Goslar*, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Extraits des *Anales de Edafologia y fisiologia vegetal*, Tomo XI, mem. I, 1952; *Teoria y aplicaciones tecnicas de la reactividad de las sustancias solidas*, for J. ARVID HEDVALL, Tomo, num. 11, 1953; *La quimica y las rocas el porvenir de las rocas no Metaliferas en la produccio tecnica*, for J. ARVID HEDVALL. Madrid ; 2 fasc. 24 cm.

Reactions with activated Solids, by J. ARVID HEDVALL, in *Acta polytechnica*, t. 163, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Factors influencing the reactivity of solids with particular reference to metals, by J. ARVID HEDVALL, in *Symposium on Powder metallurgy*, 1954. Special Report nº 58. London, The Iron and Steel Institute; 1 fasc. 28 cm.

Sintering and reactivity of solids, by J. ARVID HEDVALL, in *Solid State Reactions in Ceramics*, 1954; 1 fasc. photocopié 30 cm.

Teori ve Sinaî tatbikat bakimindan solidlerin reaktivitesi, par J. ARVID HEDVALL. Istanbul, Sirketi Murettibiye Basimevi, 1955; 1 fasc. 24 cm.

The effects of dissolved or adsorbed inactive gases on the reactivity of oxides, by J. ARVID HEDVALL, in *Transactions of the british ceramic Society*, vol. 55, nº 1, 1956. London, William Clowes and Sons Ltd; 1 fasc. 21,5 cm.

Some aspects of the importance of knowledge about the reactivity of solids, by J. ARVID HEDVALL, in *Suomen Kemistilehti*, A 29, 1956; 1 feuille 25 cm.

Reaktivität der Feststoffe, von J. ARVID HEDVALL, in *Vakuum-Technik*, Heft 5, 1956; 1 feuille 29,5 cm.

L'influence de l'humidité atmosphérique sur processus de trituration et de séparation dans les solides, par J. ARVID HEDVALL, in *Bulletin de la Société chimique de France*, 1957; 1 feuille 27 cm.

Dr. Carlos J. Finlay, por SOL BLOOM. Prologo por JULIO MARTINEZ PAEZ, in *Cuadernos de Historia Sanitaria*. Habana, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Acharya Jagadish Chandra Bose birth Centenary. Vol. XXII, 1958, of the *Transactions of the Bose Research Institute Calcutta*. Bose Institute; 1 vol. 26 cm.

Les vitamines, par RAOUL LECOQ. Paris, G. Doin, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Fabre).

Contribution au développement de la Recherche chimique. II. *Dictionnaire chimique anglais-français. Mots et locutions fréquemment rencontrées dans les textes anglais et*

américains, par RAYMOND CORNUBERT. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 24 cm.

Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions, par JEAN MATHIEU, ANDRÉ ALLAIS. Paris, Masson, 1957; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Charles Dufraisse).

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application, vol. I à V, par JEAN MATHIEU, ANDRÉ ALLAIS. Préface de CHARLES DUFRAISSE. Paris, Masson, 1959; 5 vol. 22,5 cm.

Geologische Diffusionen in kristallisierten Phasen, von ROBERT JAGITSCH, MATS-GÖRAN ALSSON; 1 fasc. photocopié 25 cm.

Die Bedeutung des magnetischen Zustands für die Aktivität eines Katalysators : Die katalytische Ameisenäurespaltung an einer Kobalt-Palladiumlegierung im Gebiet der magnetischen Umwandlung, von GÜNTHER COHN, in *Svensk Kemisk Tidskrift*, 52, nr 3, 1940; 1 fasc. photocopié 20 cm.

Extraits de *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar*, n° 11, 1942 : *Untersuchungen über Selbstdiffusion und chemische Umsetzung in festen Stoffen mit Emanation als Indikator*, von ROBERT JAGITSCH. — nr 29, 1944 : *Phänomene der Energiewanderung in unbelebter Materie und bei biochemischen Pozessen*, von N. RIEHL. — nr 36, 1944 : *Inaktiva gasers inverkan på keramiska produkters förändring i fuktig Luft*, av F. SANDFORD. — nr 40, 1944 : *Poröse Stoffe Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften*, von K.-E. ZIMENS. — nr 48, 1945 : *Kalkens reaktivitet i pulver-blandningar med kiseldioxid, aluminiumoxid och fältspat*, av B. AGGERYD. — nr 2, 1946 : *Inaktiva gasers inverkan på keramiska produkters åldring i fuktig luft speciellt med Hänsyn till uppkomsten av glasyrsprickor*, av F. SANDFORD. — nr 49, 1946 : *Inverkan av ramaterialens kornstorlek på glassmältningens förlopp*, av AKE FRÖLICH. — nr 58, 1947 : *Udblomstringer paa Murvaerk*, av KAI BING. — nr 61, 1947 : *Zur Kenntnis der Rostbildung des Eisens*, von YRJÖ KANKO. — nr 66, 1948 : *Intensity measurements on* Zn-Fe-*Spinel and its solid solutions with* Fe_2O_3, by SVEN V. BERGER. — nr 64, 1948 : *Tegelundersokningar.* Del II, av CLAES HEDIN. — nr 76, 1948 : *Ueber die Umsetzung von Steinsalz mit Röstgas*, von ROBERT JAGITSCH. — nr 85, 1949 : *Surface, tension, anomalies, in melts containing lead oxide and boron oxide*, by SÖLVE CARLEN. — nr 93, 1950 : *Tegelundersokninger.* Del III, av FOLKE SANDFORD. — nr 96, 1950 : *Electron microscopic examination of the surface of stainless steel by means of oxide replica method*, by TOMINOSUKE KATSURAI. — nr 119, 1951 : *A contribution to the methods of measuring the plasticity*, by R. AHLBERG. — nr 133, 1953 : *Ueber die Entmischung von Grobzerkleinertem Quarz*, von FOLKE SANDFORD, STIG FRANSSON. — nr 147, 1954 et nr 162, 1955 : *The refractoriness of some types of quartz and quartzite.* Part I et II, by FOLKE SANDFORD, STIG FRANSSON. — nr 148, 1954 : *Porstorlek och frostbeständighet hos tegelmaterial*, by ORVAR CARLSON. — nr 159, 1955 : *On the Break-Down of thixotropic materials*, by SVEN-ERIC DAHLGREN. — nr 166, 1955 : *Undersökning av mullitbildning i Keramiska produkter*, av R. P. HANSSON. Göteborg, Gumperts Förlag; 22 fasc. 25 cm.

Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxyden nach der Hahnschen Emaniermethode, von ROBERT JAGITSCH, in *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd 44, 1939; 1 fasc. 23 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 JUIN 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **ROGER HEIM** signale la présence de M. **JOHN RAMSBOTTOM**, « Keeper of Botany » au « British Museum (Natural history) », à Londres. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Physique végétale créée au Muséum d'Histoire naturelle par arrêté du 2 mai 1959.

(Renvoi aux Sections de Physique et de Botanique).

L'Académie est informée du Deuxième **CONGRÈS DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES ÉLECTRICIENS**, qui aura lieu à Aix-les-Bains, Savoie, du 24 au 27 septembre 1959.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **ROGER HEIM**, un fascicule *A la mémoire de quinze savants français, lauréats de l'Institut, assassinés par les Allemands*, 1940-1945, pour lequel il a écrit une Préface *in memoriam*.

par M. **ÉMILE ROUBAUD**, un exemplaire du *Bulletin de la Société de Pathologie exotique et de ses filiales*, consacré à la célébration du cinquantième anniversaire de cette Société, qui contient le texte du discours qu'il a prononcé à cette occasion.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **RAOUL COMBES** : Plant Science Monographs, edited by NICHOLAS POLUNIN. *Plant growth substances*, by L. J. AUDUS;

par M. Louis Fage : Faune de France. 62. *Coléoptères curculionides* (Troisième partie), par Adolphe Hoffmann.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Problèmes d'élasticité à trois dimensions. *L'équation de Lagrange et les plaques rectangulaires*, par Louis Bonneau.

2° *Léo Errera chez Victor Hugo*, par Jean Pelseener.

3° Encyclopédie de la Pléïade. *La Terre*, volume publié sous la direction de Jean Goguel.

4° *Le R. P. Pierre Lejay*, 1898-1958, par Bernard Decaux.

5° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. *Mission J. de Heinzelin de Braucourt* (1950), Fascicule 4. — Deuxième série, Fascicules 8, 9. — Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. de Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949), Fascicule 53.

6° Id. *Le Ruwenzori*, par Henri de Saeger.

7° Catalogo astrografico. Sezione Vaticana. Decl. $da + 55°$ $a + 65°$. Appendice V. *Corrections to stein's list of astrographic double stars and to the Vatican astrographic zone in general*, by J. de Kort, S. J.

8° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Vysokomolekouliarnye soedinenija.* (Journal de chimie et physique théoriques et expérimentales). Tom I.

9° *Sciences. Revue française des sciences et des techniques.* N° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Profil géologique à travers le massif du Veleta (Sierra Nevada, Andalousie).* Note de M[lle] **Anne Faure-Muret**, MM. **Luis Solé**, **José-Maria Fontboté** et **Paul Fallot**.

Le massif de la Sierra Nevada forme, avec ses annexes orientales de la Sierra de Filabres, le cœur de l'édifice bétique.

H. A. Brouwer a proposé pour l'interprétation des séries qui entourent ce « noyau » une synthèse qui fut ensuite retouchée dans un sens restrictif, notamment par M. Blumenthal, mais on en retiendra l'image suivante :

Au centre de l'édifice règne le cristallophyllien de la Sierra Nevada, en fenêtre anticlinale entourée en plan par la ou les nappes alpujarrides que caractérise un puissant Trias alpin terminé par le Rhétien.

Entre le toit des micaschistes de la Sierra Nevada et le mur du Trias plus ou moins disloqué qui les surmonte, un complexe de marbres et de schistes métamorphiques a été distingué sous le nom de « Mischungszone » ou « Mengzone ».

Du fait de l'association à ses marbres de gypses et de formations analogues à ces cargneules écrasées, le savant hollandais admit que cette zone comporte du Trias et du Mésozoïque et pouvait être comparée à du « Mésozoïque pennique ». Staub, étendant la notion, alla jusqu'à estimer que la Mischungszone représentait au complet les schistes lustrés alpins, et même du Nummulitique.

Deux d'entre nous (L. S. et P. F.) étudiant en 1947 et 1949 la Sierra de Baza abordèrent une étroite frange de la Mischungszone et quelques parties de la Sierra de Filabres, dont les micaschistes sont identiques à ceux de la Sierra Nevada. Mais beaucoup de problèmes relatifs aux rapports des micaschistes du noyau et de la Mischungszone se posaient encore. Leur étude fut abordée par l'un de nous (J.-M. F.) en 1956-1958. Nous avons, d'autre part, en 1957 et 1958 (A. F. M. et P. F.) cherché, par l'examen de plusieurs secteurs, à préciser la nature et la structure interne du Bétique de la Sierra Nevada, sur lequel on ne possédait aucune donnée moderne, et à reprendre à la base la question de la constitution et de l'âge de la Mischungszone.

Les premiers résultats que nous apportons sont fondés sur des coupes transversales par la Sierra Nevada elle-même, par le Puerto de la Ragua, 35 km plus à l'Est, ainsi qu'à travers la Sierra de Filabres par Escullar-Los Olmos et, 80 km à l'Est de cette dernière, par Tahal.

Pour point de départ nous décrirons ici le profil par le Picacho de Veleta pour lequel le kilométrage de la route [1] permet, au moins au Nord, un repérage suffisant.

Sur le diamètre passant par ce sommet, la série est constituée par un ensemble de micaschistes sombres dessinant un large et unique anticlinal. Les pendages vers le Nord, extrêmement constants, sont de l'ordre de 30° et n'atteignent que localement 45°. A peu près perpendiculaire à l'axe du pli, la coupe relevée s'exprime par un arc dont, à la cote 2 300, la corde mesure environ 21 km et dont la flèche avoisine 3 000 m. L'axe anticlinal passe entre le Veleta (3 392 m) et le Mulhacen (3 478 m) et c'est dans cette région qu'affleurent les termes les plus profonds qui soient visibles.

a. Flanc nord. — En descendant du Veleta vers le Nord, on coupe la succession stratigraphiquement de bas en haut. D'une grande monotonie, elle est presque essentiellement constituée par des micaschistes très riches en micas, pauvres en quartz et dont la teinte sombre est due à une fine et abondante poussière graphiteuse. La muscovite prédomine nettement sur la biotite qui, altérée, est souvent transformée en chlorite. Le chloritoïde apparaît dans certains lits, sans être jamais abondant. Par contre, le grenat est fréquent, souvent en beaux cristaux qui peuvent être bourrés d'inclusions graphiteuses orientées. Accessoirement dans certains niveaux on observe de rares porphyroblastes d'albite (Albite à Albite-Oligoclase) criblés d'inclusions opaques. Les inclusions, tant dans les grenats que dans les feldspaths, sont en traînées parallèles souvent obliques ou perpendiculaires à la schistosité actuelle de la roche.

Des bancs plus durs trahissent l'abondance locale du quartz. En certains points on observe des lits quartzo-feldspathiques dessinant de petits plis. Ces lits sont surtout constitués de quartz avec de l'albite poecilitique, de la muscovite, parfois de petits grenats, ainsi que de rares biotites et tourmalines. Ils représentent sans doute d'anciens lits à feldspath détritiques.

Il en est ainsi jusqu'aux abords sud de l'hôtel militaire (Sud du Peñon de San Francisco), la puissance de cet ensemble inférieur totalisant 2 000 ou 2 500 m. Ensuite, si les micaschistes se poursuivent avec les mêmes caractères, ils admettent, en outre, des bancs de grès feldspathiques tendres, gris ou blancs où la stratification entrecroisée est souvent encore apparente. Il s'agit de grès originellement arkosiques. Les deux passées les plus importantes se situent l'une au Sud de l'Hôtel (14-15 m), l'autre vers le km 33,2 de la route du Veleta. Outre les bancs gréseux principaux les micaschistes sont, notamment dans le Peñon de San Francisco, assez chargés de quartz clastique auquel s'ajoutent des grenats et de rares tourmalines. Le graphite est encore partout présent.

L'ensemble des micaschistes accompagnés de grès totalise environ 1500 m ce qui porte, sur ce profil, à 3 500 ou 4 000 m la puissance visible des micaschistes de la Sierra Nevada.

De l'étude pétrographique et des analyses effectuées, il résulte que la série originelle dut être constituée par une puissante accumulation de sédiments argileux avec traces charbonneuses (organiques) diffuses, mais localement abondantes. Le métamorphisme qu'elle a subi fut remarquablement faible et assimilable à la partie supérieure de la mésozone ou à la base de l'épizone, ainsi que Zermatten l'avait déjà signalé dans la région plus occidentale de Nigüelas.

A hauteur de la bifurcation de la route des Albergues-San Francisco apparaît, sans démarcation nette, une série un peu différente. Elle est formée de micaschistes à grandes lames de muscovite, souvent riches en quartz, avec petits grenats et tourmalines bleutées; il s'y ajoute du feldspath — généralement de l'albite — à développement poecilitique qui forme avec le quartz des lits continus où se retrouve la même tourmaline. Ainsi passe-t-on à des micaschistes feldspathiques à muscovite, et même à des gneiss. Des roches vertes et de minces passées de marbres jaunâtres ou de dolomies s'intercalent dans ces schistes cristallins.

Vers le haut, c'est-à-dire toujours vers le Nord, les interstratifications de marbres deviennent plus importantes, s'accompagnant de micaschistes très feldspathiques leucocrates piquetés de tourmaline visibles à l'œil nu. Le microcline s'y montre en petits cristaux. Ceux-ci se développent rapidement, forment des « yeux »; la roche devient alors un gneiss œillé typique dans lequel la biotite apparaît tandis que le grenat se fait rare ou manque. La tourmaline bleutée, sodique, toujours présente est souvent abondante. Ces gneiss œillés constituent au Nord du refuge inférieur une série de 30 à 40 m de puissance. Ils précèdent une quinzaine de mètres de marbres ou de cipolins dont certains sont rayés de bandes noires dues à la présence de graphite et qui comportent divers minéraux (muscovite, albite, amphibole).

Ces marbres et les schistes métamorphiques qui les accompagnent ne sont visibles ici que sur une vingtaine de mètres. Ils disparaissent plus au Nord sous les phyllites violettes, mécaniquement discordantes, qui constituent la base du complexe alpujarride.

Le double caractère feldspathique et des intercalations de marbres qui se manifeste dès les abords du km 33,2 nous paraît propre à définir la Mischungszone des hollandais.

Sur ce profil la délimitation de la série de la Sierra Nevada et de celle de la Mischungszone n'est pas tranchée.

Mais ces deux ensembles sont très différents lithologiquement et pétrographiquement. Aux micaschistes de la Sierra Nevada, sombres, à muscovite biotite peu abondante, pauvres en quartz mais toujours à graphite s'opposent les micaschistes à muscovite souvent riches en quartz dépourvus de graphite, toujours plus ou moins feldspathiques et à tourmaline. La brusque apparition de l'albite (Na_2O) et localement de microline (K_2O)

toujours accompagnés de tourmaline est, plus encore que les marbres, le caractère distinctif de la Mischungszone.

Comme H. A. Brouwer nous dirons, mais avec des nuances qui seront commentées ailleurs, que la Mischungszone est une entité nettement distincte de la série de la Sierra Nevada.

Toutefois, il n'existe ici entre elles ni discordance visible ni séparation mécanique. Soit par une concordance initiale, soit du fait d'une accordance, la Mischungszone épouse tectoniquement l'allure anticlinale de son substratum.

Les termes supérieurs aux marbres, dont nous verrons ailleurs, et notamment au Sud, un beau développement, sont cachés ici par le complexe alpujarride de Las Cañadillas.

L'ensemble des deux séries ne montre sur ce profil qu'un pendage régulier vers le Nord. Il n'y apparaît aucun repli attribuable à une phase tectonique anté-alpine.

La Mischungszone se poursuit à l'Est de cette transversale (J.-M. F.) Elle y comporte des micaschistes, en général assez riches en grenats, des phyllites luisantes associées à des lentilles calcaires, des calcschistes à grenats et des passées d'amphibolites, mais sans gneiss. Ces matériaux sont très écrasés. Leur puissance visible, inférieure à 200 m à l'Ouest du méridien de La Peza, s'accroît vers l'Est, où les contacts au toit et au mur de la Mischungszone sont anormaux et mécaniques, alors qu'à l'Ouest les séries sont apparemment concordantes.

b. Flanc sud. — La retombée sud de l'anticlinal de la Sierra Nevada s'observe selon le profil du Veleta jusqu'à 14 km de ce sommet, régulière et constituée des mêmes micaschistes à muscovite. Nous ne l'avons examinée qu'à distance, dans la Loma del Tanto, nous contentant d'étudier sa partie méridionale qui, à hauteur du cours moyen du Rio de Trevelez, disparaît sous une très mince Mischungszone. immédiatement recouverte par les phyllites et les dolomies alpujarrides des Cerillos Negros (1447 m).

Une coupe parallèle menée 10 km plus au Sud-Ouest fournit de meilleures possibilités d'observation dans le secteur du Caballo (3 015 m), du haut Rio de Lanjaron, du Rio Chico et des abords du village de Soportujar. On accède à cette région par la belle route de la Maison forestière de Lairoles.

Depuis le Caballo, dans l'éperon de Cuna et de Los Machos (3 081 m) ainsi que dans le Bassin du Rio Chico, les pendages des micaschistes demeurent très réguliers et adoucis, orientés au Sud-Sud-Ouest, du fait de l'abaissement axial du pli vers le Sud-Ouest.

Toutefois il apparaît quelques distorsions locales et quelques synclinaux faiblement marqués, auxquels s'ajoutent des dispositifs locaux imputables aux balancements de couches.

Les pendages s'accentuent dans l'éperon qui domine à l'Est le Rio Chico et que jalonnent les sommets de Alegas, de la cote 2 412 et du Pradillo

Seco (2169 m). Ils y atteignent localement 45° Sud. Un tout petit repli synclinal apparaît près d'une fontaine aux abords de la route, 1 km au Sud du pont sur le Rio Chico.

Les micaschistes du noyau sont identiques à ceux du versant nord du Veleta, à ceci près que les passées de grès gris tendres y sont beaucoup moins importantes. Nous n'en avons observé que vers la Maison forestière de Lairoles, et 600 m au Nord-Est de celle-ci.

La série de la Mischungszone débute entre le Pradillo Seco et la cote 2023. Son contact discordant — mais peut-être mécaniquement — avec les micaschistes, est suivi par un ravineau et passe environ 500 m au Sud-Est de la fontaine. Il est en partie caché, dans le versant du Rio Chico et, à l'amont de Cañar, par les éboulis et glissements de terrain. Après des micaschistes feldspathiques peu épais, la formation admet quelques bancs de marbres associés à des micaschistes à muscovite et grenat riches en quartz et, près d'un four à chaux, un paquet principal de cipolins.

Un puissant ensemble de micaschistes feldspathiques prenant l'aspect de gneiss leur fait suite dans la pente dominant Soportujar. Affectés de zones de plis ptygmatiques, certains de ces gneiss englobent de minces lentilles de marbres fortement contournées.

Van Bemmelen à qui ces marbres avaient échappé et qui ne tenait pas compte des gneiss, a figuré dans ces parages une Mischungszone extrêmement réduite. En fait, au moins sur cette transversale, elle occupe tout le versant de Soportujar. Celles de ses assises qui, au Nord du Veleta, sont inférieures aux marbres, existent à peine ici. En revanche, on peut estimer à 300 m la puissance du complexe gneissique superposé aux cipolins et, sans qu'un profil précis puisse encore être exactement construit, à plus de 500 m l'épaisseur de la Mischungszone.

La série, pendant au Sud, disparaît sous les phyllites de base de la série alpujarride, au-dessus de l'embranchement de la route de la Casa Forestal de Lairoles (Ermita del Padre Eterno). Plus au Sud, et avant d'atteindre le bas Rio de Trevelez, un léger mouvement anticlinal fait réapparaître la Mischungszone et même localement la série de la Sierra Nevada.

Conclusion. — Le pli de la Sierra Nevada, large de plus de 20 km à hauteur du Veleta, est constitué pour sa plus grande partie par une monotone série de micaschistes plus ou moins graphiteux, n'ayant subi qu'un métamorphisme assez réduit (méso-supérieur) qui sont observables sur une épaisseur de 5 à 6 000 m et dont les caractères ne changent pas sensiblement de la base au sommet de l'ensemble. Le complexe de la Mischungszone caractérisé par ses marbres et l'albitisation de ses micaschistes constitue, sur ce noyau, une enveloppe dont, sur ce profil, l'épaisseur visible est, au Nord, de l'ordre de 7 à 800 m. Au Sud, la partie de la Mischungszone qui est subordonnée aux masses de marbres paraît manquer localement — peut-être par le jeu de failles ou de décollements — et en revanche un complexe gneissique supérieur s'y montre plus développé.

La Mischungszone représente, comme l'avaient dit H. A. Brouwer et ses élèves, la couverture ou l'enveloppe des micaschistes de la Sierra Nevada. Il n'apparaît pas ici de discordance visible entre elles, mais la Mischungszone ne semble pas reposer au Nord et au Sud sur les mêmes termes de la série de la Sierra Nevada.

Les pendages de cette dernière, très constants au Nord, sont plus variables au Sud où s'observent de faibles ondulations ou gauchissements, mais aucun accident ne nous est apparu qui trahisse des lignes structurales étrangères à l'orientation axiale générale de la chaîne.

(1) Cette belle route carrossable atteint environ 3 350 m à quelques minutes du sommet.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Peut-on utiliser les phtalates acides des alcoylcyclohexanols pour la détermination des structures de ces derniers ?* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert**, **Yves Fagnoni** et **Georges Ivanowski**.

La comparaison des constantes de saponification de ces esters ne peut avoir qu'une valeur qualitative et serait à remplacer par celle des constantes relatives à des esters solides relevant d'un monoacide.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons montré que la concentration en éthanol du milieu de réaction joue un grand rôle dans la vitesse de saponification sodique de divers phtalates acides de cyclohexyle; un minimum a toujours été observé à la concentration de 50 % en éthanol à la température de 70°. La figure 1 rassemble tous ces résultats.

Origine du minimum de vitesse de réaction observé en milieu hydroéthanolique. — Il fallait se demander si ce minimum était lié à la molécule phtalique ou au milieu hydroéthanolique.

1. (G. I.). A cet effet nous avons comparé divers esters à la température de 50° dans des milieux à x % d'éthanol :

x %		4.	30.	50.	65.	80.
Phtalate acide de cyclohexyle...	k_2 :	3,426	1,45	0,901	0,88	1,439
» » méthyle.....		46,5	24,4	16,8	14,96	18,8
Acétate de cyclohexyle........		-	203	120	99,5	85

Le minimum observé avec les mélanges hydroéthanoliques est donc dû au phtalate acide et non au noyau cyclohexanique.

2 (Y. F.). Pour dégager le rôle éventuel de l'éthanol, nous avons poursuivi en déterminant la constante de saponification du phtalate acide de cyclohexyle dans des milieux hydroalcooliques autres que les milieux hydroéthanoliques; nous avons travaillé avec le méthanol et l'alcool isopropylique. Cette étude effectuée à 70° a fourni pour k_2 les nombres portés en numérateurs dans le tableau qui suit :

	Alcool à						
	4 %.	20 %.	40 %.	50 %.	60 %.	68 %.	80 %.
Méthanol................	$\frac{12,5}{16}$	$\frac{8,12}{17,5}$	$\frac{3,85}{20,3}$	$\frac{2,70}{22,1}$	$\frac{1,85}{24,3}$	-	$\frac{1,0}{31,1}$
Éthanol (G. I.)...........	$\frac{12,9}{16,2}$	$\frac{7,6}{18,1}$	$\frac{4,36}{21,7}$	$\frac{3,95}{24,1}$	$\frac{4,25}{27,4}$	-	$\frac{8,7}{39,9}$
Alcool isopropylique......	$\frac{12,4}{16,3}$	$\frac{6,76}{18,7}$	$\frac{3,97}{23,4}$	$\frac{4,10}{27,1}$	$\frac{5,59}{32,4}$	$\frac{8,2}{38}$	$\frac{26,2}{51,3}$

Il n'y a donc pas de minimum avec le méthanol tandis qu'on en retrouve un avec l'alcool isopropylique non plus toutefois vers 50 % comme dans le cas de l'éthanol mais vers 40 %. Or l'étude théorique du phénomène de la saponification des phtalates acides nous a incités à considérer le phéno-

mène par rapport à l'inverse de la constante diélectrique. Les valeurs correspondantes de $(1/D).10^3$ figurent au dénominateur des diverses fractions du précédent tableau [elles proviennent du travail de Akerlöf ([2])]. On constate alors (*fig.* 2) que les courbes représentatives de la variation de k_2 en fonction de la nature du milieu alcoolique et de sa richesse en

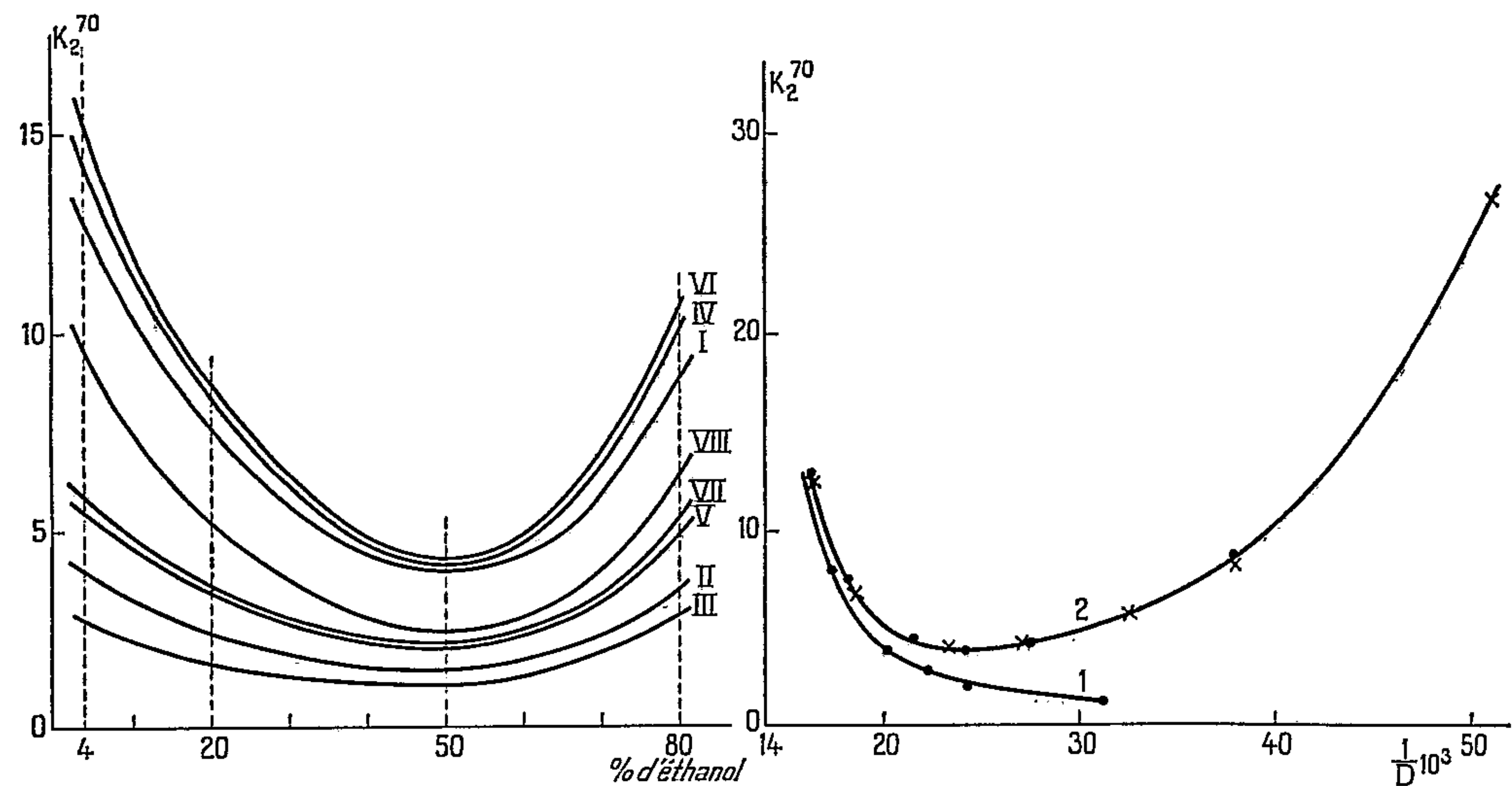


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1.

	Méthylcyclohexanol OH.	CH₃.
I.	Cyclohexanol	
II.	1 *e*	2 *e*
III.	1 *a*	2 *e*
IV.	1 *e*	3 *e*
V.	1 *a*	3 *e*
VI.	1 *e*	4 *e*
VII.	1 *a*	4 *e*
VIII.	1	3 *e*-3 *a*-5 *e*-5 *a*

Fig. 2.

Courbe 1 : avec l'alcool méthylique.

2 { avec l'alcool éthylique : ●.
  { avec l'alcool isopropylique : ×.

alcool, exprimées par rapport à $1/D$, se superposent exactement dans le cas de l'éthanol et de l'alcool isopropylique, avec un départ pratiquement identique de la courbe correspondant au méthanol.

Nouvelle comparaison des méthyl-3e-cyclohexanols-1e et méthyl-4e-cyclohexanols-1e (Y. F.). — Un grand nombre de facteurs intervenant lors de la saponification des phtalates acides de cyclohexyle ont ainsi pu être dégagés : influence du milieu en nature et concentration, de la température, de l'addition d'un sel de sodium. Que devient alors celle de la structure, objet de cette étude ?

En opérant dans l'éthanol dans des conditions diverses nous avons pu constater que les différences entre les dérivés monométhylés en β et γ

du type *ee* d'une part, du type *ae* d'autre part, sont généralement faibles et ne sont jamais importantes. Il fallait généraliser cette conclusion; aussi avons-nous entrepris de nouveaux essais de comparaison portant sur les méthyl-3*e* et méthyl-4*e*-cyclohexanols-1*e* dans des conditions variées. Les résultats obtenus à 70° sont consignés dans le tableau qui suit :

Phtalade acide du Méthylcyclohexanol.			Alcool à				
CH_3.	OH.		4 %.	40 %.	50 %.	70 % (*).	80 %.
3*e*	1*e*	Méthylique	14,6	4,08	-	1,69	-
4*e*	1*e*	»	15,15	4,34	-	1,64	-
3*e*	1*e*	Isopropylique	14,15	-	3,90	-	29,5
4*e*	1*e*	»	14,6	-	4,34	-	30

(*) (1/D).10^3 : 27,4.

Ici encore on trouve la superposition des courbes représentant la variation des constantes de vitesse en fonction de 1/D en utilisant les alcools éthylique et isopropylique.

On voit finalement qu'en toutes circonstances le méthyl-4*e*-cyclohexanol-1*e* réagit un peu plus vite que son isomère en 3*e*; dans de rares cas les phtalates acides de ces cyclanols manifestent la même vitesse de réaction. L'excès de la constante k_2 de l'isomère méthylé 4*e*-1*e* sur celle de l'isomère méthylé 3*e*-1*e*, représentente de 4,9 à 9,6 % de la valeur de la constante k_2 de l'isomère 4*e*-1*e* dans les milieux hydroéthanoliques et de 0 à 6 % dans des solutions hydrométhanoliques.

Origine de l'effet de sel (G. I.). — Ainsi qu'il sera développé par ailleurs l'effet de sel de 0,8766 g de chlorure de sodium a seulement fait passer la constante de saponification de l'acétate de cyclohexyle de 85 ± 2,1 à 89,6 ± 2,24 (à 70° dans l'éthanol à 80 %) probablement sous l'influence de la légère variation de la constante diélectrique, tandis que dans les mêmes conditions l'effet de sel est considérable en ce qui concerne le phtalate acide de méthyle; avec ce dernier corps k_2 passe en effet de 18,8 à 31,9.

En milieu hydroéthanolique l'effet de sel et le minimum de vitesse sont donc dus à la partie phtalique de la molécule des phtalates acides de cyclohexyle.

Conclusions. — Les constantes de saponification des phtalates acides varient en fonction de plusieurs facteurs, mais à travers ces variations elles s'écartent plus ou moins les unes des autres; les écarts peuvent passer de 4,9 % ($t = 70°$, éthanol à 50 %) à 9,6 % ($t = 50°$, éthanol à 50 %) si l'on compare les méthyl-3*e*- et méthyl-4*e*-cyclohexanols-1*e*, ce qui enlève toute valeur absolue à leur comparaison, même dans des conditions bien déterminées.

Pourtant le comportement de nombreux phtalates acides de cyclohexyle conduit à l'idée que toute différence existant entre leurs formules spatiales, différence portant sur la nature, le nombre et la position des divers groupes alcoyle substituants, entraîne des différences plus ou moins importantes dans la valeur de la constante de saponification. Le facteur structural semble donc dominer, mais pas à un point tel cependant qu'on puisse s'autoriser à des comparaisons quantitatives et à prendre les constantes expérimentales comme base de calculs rigoureux.

En ce qui concerne la structure et pour un certain groupe alcoyle on arrive en particulier aux règles suivantes en partie classiques : 1° pour une position donnée, axiale ou équatoriale de la fonction ester, les dérivés monosubstitués en α réagissent moins vite que ceux qui le sont en β ou γ; 2° à position identique (α, β ou γ) les alcools considérés comme axiaux réagissent moins vite que leurs diastéréoisomères équatoriaux; 3° les cyclanols ne comportant pas de stéréoisomères et ne connaissant pas de substitution en α (tels le cyclohexanol et son dérivé tétraméthylé — 3*e*-3*a*-5*e*-5*a*) peuvent réagir presque aussi vite que des isomères équatoriaux [le cyclohexanol vis-à-vis des méthyl-3*e* (ou 4*e*-)-cyclohexanols-1*e*] ou plus rapidement que des isomères axiaux [le tétraméthyl-3*e*-3*a*-5*e*-5*a*-cyclohexanol en face des méthyl-3*e* (ou 4*e*)-cyclohexanol-1*a*] ce qui s'interprète actuellement en pensant que la forme équatoriale domine dans l'équilibre forme éq. $\rightleftharpoons$ forme ax.

Finalement la comparaison serait à reprendre avec les esters solides d'un monoacide et des divers cyclohexanols ici étudiés; le problème serait bien simplifié car tout phénomène d'ionisation serait en principe éliminé.

Ces recherches sont poursuivies.

Note. — Toutes mesures des constantes de saponification ont été faites dans un ballon d'argent conformément à l'indication de W. Hückel [3] à la concentration équimoléculaire de 0,02 mole/l pour le phtalate acide et pour la soude; comme il sera précisé ultérieurement il est indispensable de respecter scrupuleusement cette équimolécularité, et même de préciser la concentration. Les pourcentages en alcool représentent des rapports entre les volumes d'alcool et d'eau introduits; par exemple un éthanol à 40 % est ici constitué par 100 cm³ d'éthanol absolu et par 150 cm³ de solution aqueuse.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) R. Cornubert, Y. Fagnoni et G. Ivanowski, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2926.
(2) Akerlöf, *J. Amer. chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.
(3) W. Hückel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, A 67, 1934, p. 135.

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie organique.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude par microcinématographie en contraste de phase des mastocytes de l'exsudat péritonéal.* Note de MM. **Albert Policard** et **André Collet** (1).

L'examen au microcinéma révèle dans les mastocytes péritonéaux du Rat plusieurs modes d'activité : éclatement périodique de granulations à l'extérieur, ouverture de vacuole avec déversement de leur contenu visqueux (héparine), dislocation de toute la cellule (dégranulisation), phagocytose de granulations par des leucocytes voisins.

L'exsudat péritonéal du Rat renferme beaucoup de mastocytes provenant surtout des mésentères et de l'épiploon. Au cours de nombreux tests de nocivité cellulaire concernant des poussières minérales, nous avons pu, depuis plusieurs années, recueillir divers documents se rapportant à la cytophysiologie de ces mastocytes péritonéaux.

L'exsudat péritonéal était microcinématographié, immédiatement après le prélèvement, dans une enceinte à 37°, par une caméra Paillard 16 mm adaptée à un dispositif microscopique à contraste de phase Wild, objectif 90. Les précautions nécessaires étaient prises pour éviter tout écrasement des cellules.

La taille des mastocytes observés variait de 5 à 20 μ environ. Leur forme était sphérique ou ovalaire, quelquefois aplatie; les bords étaient toujours arrondis, sans projections ni voiles cytoplasmiques.

Le *noyau*, arrondi, avec quelques mottes de chromatine, présente des bords diffus, mal limités du fait de l'adhérence de substance cytoplasmique. Les éléments mastocytaires les plus petits ne montrent pas de noyau et ne peuvent donc pas être considérés comme des cellules mais bien comme les fragments de cellules. Ranvier avait jadis vu de telles formations chez les Batraciens et en avait tiré la notion classique de clasmatose (2).

Les *granulations*, d'apparence sombre au contraste de phase, sont toujours ovalaires ou sphériques, égales entre elles et d'un diamètre de 0,8 μ environ. Elles sont bien séparées les unes des autres par la *substance intergranulaire* cytoplasmique. Celle-ci, semblable en tous ses points, est filamento-granuleuse. Là où elle est plus abondante, elle forme des sortes de vacuoles irrégulières claires, sans membrane limitante. Ces vacuoles sont généralement peu nombreuses. Quelquefois une seule est présente et alors très volumineuse, souvent presque aussi grande que le noyau.

Le cytoplasma intergranulaire semble fort visqueux. Les observations suivantes le montrent.

Les mastocytes se déforment assez facilement sous la poussée des leucocytes qui circulent autour d'eux et les dépriment. Toutefois, ils reprennent leur forme première d'une façon assez lente et en apparence peu élastique.

Parfois, cette déformation extérieure est assez forte pour détacher totalement un fragment de la cellule. Fait curieux mais constaté avec

certitude, le fragment détaché peut se resouder à la masse principale de la cellule, ceci en une fraction de seconde. La cellule reprend son aspect primitif.

Les mastocytes ne montrent aucun déplacement, ni aucune mobilité interne appréciable. La viscosité élevée du cytoplasma semble leur interdire tout mouvement propre.

Cette viscosité est bien visible dans le cas d'ouverture à l'extérieur des vacuoles cytoplasmiques. Leur contenu filamento-granuleux s'écoule lentement à l'extérieur. Sa dissolution dans le milieu se fait progressivement. Il a l'apparence d'un mucus épais dont on peut suivre la dispersion pendant un certain temps.

Ce caractère visqueux de la substance intergranulaire est bien montré également par la marche de la dislocation de certains mastocytes (dégranulisation). Les granulations sont le plus souvent libérées par petits paquets; le cytoplasma visqueux qui adhère à elles les maintient groupées un certain temps.

Un petit nombre de granulations semble disparaître d'une autre façon. A la surface de mastocytes en bon état apparent, on voit des granulations superficielles disparaître brusquement par une sorte d'éclatement, en dehors de toute dislocation de la cellule. La disparition de ces granulations est très rapide, presque instantanée parfois.

Le caractère visqueux et adhésif de la substance intergranulaire a été pressenti au microscope électronique par Welsch et Geer ([3]). D'autre part, tout récemment, Horvath ([4]) a montré le caractère anisotrope de la substance intergranulaire, ce qui s'accorde tout à fait avec son aspect au contraste de phase.

Les petits groupements de granulations, ou même les granulations isolées, avec leur enrobage de substance intergranulaire adhérente à eux, semblent pouvoir être phagocytés par des leucocytes (polynucléaires neutrophiles ou histiocytes) du voisinage. Ces granulations devenues libres sont capables d'adhérer immédiatement aux phagocytes. Nous avons pu constater directement leur mise en contact puis leur incorporation par les cellules phagocytaires. Une telle phagocytose des granulations mastocytaires a été déjà vue récemment par Smith et Lewis ([5]) et par Welsh et Geer ([3]) pour les éosinophiles, toujours très abondants dans l'exsudat péritonéal du Rat.

S'il est possible de tirer des considérations physiologiques de constatations morphologiques faites sur l'élément vivant, on peut penser à l'existence dans les mastocytes, de deux éléments distincts, quoique matériellement liés, les granulations et la substance cytoplasmique intergranulaire. Celle-ci, très visqueuse et adhérente aux granulations, est métachromatique et renfermant des éléments mucopolysaccharidiques (héparine) pour Holmgren et Wilander ([6]). Cette substance intergranulaire adhérant fortement aux granulations, elle donne à celles-ci un caractère

métachromatique, vu déjà il y a longtemps, par Ehrlich [7] [*cf.* Asboë-Hansen [8]]. Quand, par divers moyens, on débarrasse les granulations de la substance adhérente, elles cessent d'être métachromatiques et ne renferment plus que de l'histamine à l'exclusion d'héparine [Hedbom et Snellman [9]].

Au moins à titre d'hypothèse, on peut donc se demander si la sécrétion d'histamine (extrêmement faible chez l'animal dans les conditions normales) ne serait pas représentée par la dissolution de ces granules qui éclatent de temps en temps à la surface du mastocyte en rejetant leur contenu dans le milieu ambiant. La substance intergranulaire métachromatique représenterait l'élément mucopolysaccharidique (héparine, acide hyaluronique ou autre) que les mastocytes fournissent à la substance fondamentale conjonctive.

Les observations microcinématographiques sur les mastocytes vivants exposées plus haut peuvent, nous semble-t-il, servir à orienter les recherches dans le domaine encore si confus du fonctionnement des mastocytes [10].

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Duboscq-Capitrel.

(2) L. RANVIER, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 294.

(3) B. A. WELSH et J. C. GEER, *Amer. J. path.*, 35, 1959, p. 103.

(4) L. HORVATH, *Nature*, 183, 1959, p. 1067.

(5) D. E. SMITH et Y. S. LEWIS, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 3, 1957, p. 9; *Anat. Record*, 1958, 132.93.

(6) H. HOLMGREN et O. WILANDER, *Z. Mikr. anat. Forsch.*, 42, 1937, p. 242.

(7) P. EHRLICH, *Arch. mikr. Anat.*, 13, 1877, p. 263.

(8) G. ASBOE-HANSEN, *Intern. Rev. Cytol.*, 3, 1954, p. 399.

(9) A. HEDBOM et O. SNELLMAN, *Exp. Cell Res.*, 9, 1955, p. 148.

(10) Travail aidé par la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Groupe « Silicose-Poussières », Paris et Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Une caractérisation des demi-groupes nœthériens intégralement clos.* Note (*) de M. **Guy Maury**, transmise par M. Gaston Julia.

Cette Note est la suite d'une Note précédente. On y étend aux demi-groupes nœthériens (c'est-à-dire commutatifs, à élément unité, vérifiant la condition de chaîne ascendante pour les idéaux), intégralement clos, la caractérisation de Mori-Yoshida des anneaux commutatifs nœthériens intégralement clos. Une application est donnée pour terminer.

1. Préliminaires. — Nous utilisons dans cette Note les définitions et notations d'une Note précédente [1]. Nous désignons par « théorèmes 1, 2, 3 » les trois théorèmes énoncés dans la Note [1] suivant l'ordre dans lequel ils y apparaissent.

Définition. — Nous appelons *nœud* d'un demi-groupe nœthérien D dont l'idéal des éléments non inversibles est noté P, l'ensemble $N = \bigcap_{n=1}^{\infty} P^n$. Cet ensemble, s'il n'est pas vide, est un idéal de D. On démontre alors en utilisant d'une part la décomposition en idéaux primaires dans D [2], d'autre part une base minimale de N, que N est l'ensemble des éléments x de D, pour lesquels il existe un élément p de P (dépendant de x), tel que $x = xp$. N ne peut donc contenir aucun élément simplifiable.

Cette notion de nœud, qui est à la base des résultats de la Note [1], permet d'utiliser des méthodes de théorie des anneaux découlant du théorème d'intersection de Krull.

2. Le but essentiel de la Note est la démonstration de :

Théorème 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un demi-groupe nœthérien* D *soit intégralement clos est que, pour tout idéal premier essentiel* Q *d'un idéal principal* (a) *engendré par un élément simplifiable et non inversible* a *de* D, *il n'y ait pas d'idéal* Q-*primaire strictement contenu entre* Q *et* $Q^{(2)}$, $Q^{(2)}$ *étant la composante* Q-*primaire bien déterminée de* Q^2.

Démonstration. — On voit que la condition est nécessaire en utilisant les théorèmes 2 et 3 de la Note [1], on montre que la condition est suffisante de la façon suivante :

Soit Q un idéal premier essentiel d'un idéal (a) engendré par un élément simplifiable et non inversible a de D. Considérons le demi-groupe généralisé des fractions de D selon $S = D - Q$, soit D_Q [1], et posons $Q' = QD_Q$, $D_Q = D'$. Soit N' le nœud de D'. $Q' = Q'^2$ entraînerait $Q' = N'$, ce qui

est impossible, Q' contenant l'élément simplifiable $\bar{a}$, classe de a dans l'équivalence $\mathcal{R}_S$ associée à S[(1)] § 2]. Il existe donc un élément π vérifiant $\pi \in Q'$, $\pi \notin Q'^2$. Alors $Q' = (\pi) \cup Q'^2$, puisque par hypothèse il n'y a pas d'idéal Q-primaire entre Q et $Q^{(2)}$; $Q' = (\pi) \cup Q'^2 = (\pi) \cup N'$; π est nécessairement simplifiable et $\bar{a}$ appartient à Q'^{ρ} sans appartenir à $Q'^{\rho+1}$ pour un certain entier naturel ρ : $\bar{a} = \lambda\pi^{\rho}$, λ inversible.

Q' est idéal premier essentiel de $\bar{a} = (\pi^{\rho})$: donc il existe c, $c \notin (\pi^{\rho})$, tel que $cQ' \subseteq (\pi^{\rho})$. Si Q' était idéal premier essentiel immergé, on aurait $Q' \neq (\pi)$ [(1), th. 1] et l'on aurait donc $c \in Q'$. Si c n'appartenait pas à (π), il appartiendrait à N' : de $c = cp'$, $p' \in Q'$, on déduit alors que c appartient à (π^{ρ}) contrairement au choix de c. Ainsi $c = c_1\pi$, $c_1 \in D'$. Si $\rho = 1$, on a déjà une contradiction, puisqu'on déduit alors $c \in (\pi^{\rho}) = (\pi)$, contrairement au choix de c. Si $\rho > 1$, on peut écrire $c_1 Q' \subseteq (\pi^{\rho-1})$, d'où l'on déduit $c_1 \in Q'$. La même démonstration que plus haut, prouve alors $c_1 \in (\pi)$. Finalement on verrait que $c = c_{\rho-1}\pi^{\rho-1}$ et que $c_{\rho-1}Q' \subseteq (\pi)$, d'où l'on déduit $c_{\rho-1} \in Q'$ *et* le même raisonnement montre que $c_{\rho-1} \in (\pi)$ donc que $c \in (\pi^{\rho})$ contrairement au choix de c. Il y a contradiction, $Q' = (\pi)$ est idéal premier régulier minimal [(1), th. 1)]; par suite, Q est idéal premier essentiel minimal de (a) et D' est intégralement clos [(1), th. 3]. Ainsi les conditions du théorème 2 de (1) sont vérifiées et D est intégralement clos.

3. Application. — *Définition.* — Soit D' un demi-groupe commutatif et D un sous-demi-groupe de D'. Un élément θ de D' est dit *fortement entier* sur D si pour un entier naturel n, $\theta^n \in D$. D' sera dit *extension fortement entière* de D si tout élément de D' est fortement entier sur D.

Propriété. — Soit D' une extension fortement entière de D. Pour chaque idéal premier P de D, il existe un idéal premier et un seul P' de D' dont l'intersection avec D est P : P' est dit associé à P. Si P'_1 et P'_2 sont associés à P_1 et P_2 respectivement, on a $P'_1 \subset P'_2$ si et seulement si $P_1 \subset P_2$.

Soit alors D' un semi-groupe (demi-groupe vérifiant la règle de simplification) contenant le semi-groupe nœthérien intégralement clos D et soit θ un élément de D' fortement entier sur D. Soit D^* le semi-groupe engendré par D et θ dans D'. On peut voir qu'une équation $ux^n = v$, u, $v \in D$, de plus petit degré n possible, parmi celles dont θ est racine, est de la forme $x^n = a$, $a \in D$: nous l'appellerons l'équation caractéristique de θ sur D. On peut démontrer, en se servant de la propriété précédente et du théorème 2 de la Note (1) :

Théorème 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* D^* *soit intégralement clos est que l'idéal principal* (a) *engendré par a dans* D, *soit égal à* D *ou soit intersection d'idéaux premiers de* D.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) G. Maury, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 254.

(2) M. Ward et R. P. Dilworth, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 45, 1939, p. 335-354.

(3) S. Mori et T. Dodo, *J. Sc. Hiroshima Univ.* 7, 1937, 15-38; M. Yoshida et M. Sakuma, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, 17, 1954, p. 311-315.

ALGÈBRE. — *Sur les demi-groupes inversifs et les demi-groupes réunions de groupes.* Note (*) de M. **Niranjan Prasad Chaudhuri**, transmise par M. Gaston Julia.

La méthode de P. Dubreil [3] pour caractériser les complexes forts d'un groupe permet aussi de caractériser les complexes parfaits à droite d'un demi-groupe inversif vérifiant la règle de simplification à gauche.

1. *Définition* 1. — Un complexe H d'un demi-groupe D est dit *parfait à droite* [1] s'il vérifie, en désignant par Q_a le quotient à droite $H \cdot\!\!\cdot\, a$ de H par a, les conditions : 1° H est fort, c'est-à-dire $Q_a \cap Q_b \neq \emptyset$ entraîne $Q_a = Q_b$; 2° $Q_h \cap Q_{h'} \neq \emptyset$, pour tout couple h, $h' \in H$. Ce qui entraîne, H étant fort, $Q_h = Q_{h'} \neq \emptyset$.

Définition 2. — Un demi-groupe D est dit *inversif* [2] si pour tout $x \in D$, il existe un $x' \in D$ tel que $xx'x = x$. Appelons x' élément *quasi inverse* de x. En posant $xx' = e_x$ et $x'x = f_x$, les éléments e_x et f_x sont idempotents.

Lemme 1. — *Tout élément idempotent d'un semi-groupe à gauche* S *est un élément neutre à gauche.*

Lemme 2. — *Dans un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche, tout complexe* H *est net à droite; et l'on a, quel que soit* $a \in D$, $Q_a = H \cdot\!\!\cdot\, a = a'H$ *où* a' *est quasi inverse de* a.

Théorème 1. — *Pour qu'un complexe* H *d'un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche soit parfait à droite, il faut et il suffit que les trois relations* $h_1 \in H$, $h_2 \in H$, $h_3 \in H$ *entraînent* $h_1 h'_2 h_3 \in H$, *où* h'_2 *est quasi inverse de* h_2.

La condition est *nécessaire*. Si, en effet, le complexe H est parfait à droite, on a

$$Q_{h_1} = Q_{h_2} \neq \emptyset, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad h'_1 H = h'_2 H,$$

donc

$$h'_2 h_3 \in h'_2 H = h'_1 H,$$

d'où

$$h_1 h'_2 h_3 \in h_1 h'_1 H = e_{h_1} H = H,$$

puisque d'après le lemme 1, e_{h_1} est neutre à gauche dans D.

La condition est *suffisante*. Soit H un complexe ayant la propriété de l'énoncé. Considérons deux éléments quelconques a et b de D tels que $Q_a \cap Q_b \neq \emptyset$ et soit $x \in Q_a \cap Q_b$. Nous avons

$$x = a' h_1 = b' h_2 \qquad \text{avec} \quad h_1, h_2 \in H,$$

d'où

$$e_a h_1 h'_2 = ab' e_{h_2},$$

c'est-à-dire $h_1 h'_2 = ab' e_{h_2}$, puisque e_a est neutre à gauche.

Pour établir l'égalité $Q_a = Q_b$, montrons par exemple que $Q_b \subseteq Q_a$.

Soit $m \in Q_b$, donc $m = b' h_3$, où $h_3 \in H$, c'est-à-dire $am = ab' h_3 = ab' e_{h_2} h_3$, puisque e_{h_2} est neutre à gauche dans D. Donc $am = h_1 h'_2 h_3 \in H$ d'après l'hypothèse et, par suite, $m \in H$.· $a = Q_a$ et H est fort.

D'autre part, nous avons par hypothèse $h_1 h'_2 h_3 \in H$. Posons $h_1 h'_2 h_3 = h_4$, où $h_4 \in H$. C'est-à-dire $f_{h_1} h'_2 h_3 = h'_1 h_4$, d'où, puisque f_{h_1} est neutre à gauche, $h'_2 h_3 = h'_1 h_4$, donc $Q_{h_2} \subseteq Q_{h_1}$. De même $Q_{h_1} \subseteq Q_{h_2}$, par conséquent $Q_{h_1} = Q_{h_2} \neq \emptyset$ et H est parfait à droite.

COROLLAIRE 1. — *Si un complexe parfait à droite* H *contient un idempotent* e_a *de* D, H *est un sous-demi-groupe*, car, avec h_1 et h_2, H contient aussi $h_1 e'_a h_2 = h_1 h_2$, puisque e'_a est neutre à gauche.

THÉORÈME 2. — *Dans un demi-groupe* D *vérifiant les hypothèses du théorème* 1, *tout complexe parfait à droite* H *contenant un idempotent e est un sous-demi-groupe unitaire à gauche.*

Si, en effet, $h \in H$, $x \in D$ et $hx \in H$, montrons que $x \in H$. Puisque H contient un idempotent e, H est un sous-demi-groupe d'après le corollaire 1. D'autre part, puisque H est parfait à droite, on a $Q_h = Q_e \neq \emptyset$. D'après l'hypothèse $hx \in H$, on a $x \in H$.· $h = Q_h = Q_e$, d'où $ex = x \in H$.

C. Q. F. D.

THÉORÈME 3. — *Dans un demi-groupe* D *vérifiant les hypothèses du théorème* 1, *tout complexe unitaire* H *est un sous-demi-groupe parfait à droite.*

Soient $h_i \in H$, $i = 1, 2, 3$. D'après le théorème 4 d'une Note précédente ([3]), dans D, tout complexe unitaire est un sous-demi-groupe. D'autre part, H étant unitaire, contient h'_i en même temps que h_i. Or, H étant un sous-demi-groupe, on a $h_i h'_j h_k \in H$ pour $i, j, k = 1, 2, 3$; d'où, d'après le théorème 1, H est parfait à droite.

2. Un demi-groupe réunion de groupes disjoints est inversif. Les résultats précédents s'appliquent donc aux demi-groupes réunions de groupes vérifiant la règle de simplification à gauche. En particulier, dans un tel demi-groupe, tout complexe parfait à droite H qui contient un idempotent est un sous-demi-groupe unitaire à gauche. Signalons inversement la proposition suivante :

THÉORÈME 4. — *Dans un demi-groupe* D *réunion de groupes disjoints et vérifiant la règle de simplification à gauche, tout complexe unitaire à gauche* H *est un sous-demi-groupe parfait à droite.*

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52.

(2) G. THIERRIN, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 376.

(3) N. P. CHAUDHURI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1750.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une méthode de mesure électronique de vitesse moyenne d'écoulement gazeux.* Note (*) de MM. **Raymond Brun** et **Charles Chartier**, présentée par M. Henri Villat.

Le principe de la méthode consiste à mesurer le temps de transit d'une perturbation d'origine électrique entraînée dans un écoulement entre deux repères fixes placés à distance connue.

La perturbation est créée par l'ionisation directe et localisée de l'air de l'écoulement au moyen d'un rayonnement X ou mieux d'une décharge électrique provoquée par un éclateur placé dans la soufflerie.

Le nuage ionisé agit par influence sur des sondes métalliques qui, fixées dans la paroi de la soufflerie sans affleurer dans la veine, sont reliées aux grilles de lampes électromètres. Les signaux reçus, après amplification, déclenchent des thyratrons : les impulsions recueillies sont transmises à un compteur électronique qui donne directement le temps séparant deux impulsions, c'est-à-dire deux points homologues des signaux recueillis.

On arrive facilement à obtenir une décharge oscillante de l'ordre de la microseconde : l'ionisation est ainsi très localisée, et l'on obtient des signaux à flanc raide même aux grandes vitesses.

L'amplification est assurée par des tubes penthodes. Un réglage continu du potentiel d'écran permet une amplification en tension de 200. Les thyratrons qui font suite aux amplificateurs donnent des signaux à front raide de durée inférieure à 1 μs et correspondant à une chute de potentiel d'environ 250 V.

Le temps séparant deux impulsions est directement lu à la microseconde près, sur un compteur à sept décades.

L'étalonnage des circuits s'effectue en envoyant sur deux sondes préalablement reliées un signal connu, tel qu'une variation de potentiel due à la décharge d'un condensateur. Pour une forme de signal donnée, dépendant de la constante de temps du circuit extérieur, on ajuste les deux premiers étages de manière à obtenir à l'oscillographe des signaux identiques.

Les niveaux du seuil de déclenchement des thyratrons sont ensuite égalisés grâce au potentiel de polarisation des grilles : l'égalité se traduit au compteur par la simultanéité de réception des impulsions.

Les mesures ont été mises au point dans une soufflerie laminaire subsonique. Leur cadence d'exécution, à raison d'une toutes les 20 s, donne une valeur statistique aux résultats. On met ainsi en évidence des variations lentes du régime de cette soufflerie, d'environ 10 % autour d'une valeur moyenne. D'autres essais, effectués en soufflerie supersonique à une vitesse de 400 m/s, donnent également des résultats concordants à 3 % près.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) G. L. Mellen, *Gas flow Speedometer*, *Electronics*, 23, n° 2, 1950.

(2) N. N. Shumilovskij et L. V. Mel'Tcer, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 106, n° 4, 1956.

(3) Th. von Karman, *Physical measurements in gas dynamics and combustion*, Princeton University Press, 1954.

HYDRAULIQUE. — *Écoulement d'infiltration à travers une digue perméable à parois verticales. Détermination analogique directe de la surface libre.* Note de MM. **Sébastien Gerber** et **Pierre Pilod**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Emploi d'une transformation conforme simple, supprimant les approximations successives dans certains cas de détermination de surface libre.

Soit (*fig.* 1 *a*) une digue perméable à parois verticales reposant sur un fond horizontal imperméable. Sous l'effet d'une différence de niveau $H_1 - H_2$ entre les plans d'eau amont et aval, il se produit à travers le massif un écoulement d'infiltration pour lequel nous supposerons vérifiée la loi de Darcy et négligerons les phénomènes capillaires.

Il en résulte que cet écoulement est à potentiel des vitesses; en désignant par φ et ψ les fonctions potentiel et de courant, le potentiel complexe est de la forme

$$f(z) = \varphi + i\psi, \quad \text{avec} \quad z = x + iy. \tag{1}$$

En supposant qu'il n'y a pas de décrochement entre la surface libre et le plan d'eau aval, le domaine étudié est représenté dans le plan z par le quadrilatère ABCD sur les limites duquel les fonctions φ et ψ ont les valeurs suivantes (*fig.* 1 *a*).

AB équipotentielle : $\varphi_1 = -KH_1$;
BC ligne de courant : $\psi_1 = 0$;
CD équipotentielle : $\varphi_2 = -KH_2$;
AD ligne de courant : $\psi_2 = q$ [1]. Surface libre le long de laquelle $\varphi = -Ky$, K étant la perméabilité du milieu.

Dans le plan (*fig.* 1 *b*), le domaine transformé sera représenté par un rectangle A'B'C'D' limité par les deux équipotentielles φ_1, φ_2 et les deux lignes de courant ψ_1 et ψ_2, x et y ayant alors sur les limites, les valeurs suivantes :

A'B' : $x = 0$;
B'C' : $y = 0$;
C'D' : $x = L$ (longueur de la digue);
A'D' : $y = -(1/K)\varphi$.

Lorsque H_2 varie, il en est de même des dimensions du rectangle et donc du rapport de ses côtés, égal à

$$\frac{q}{K(H_1 - H_2)} = \frac{H_1 + H_2}{2L} = \beta,$$

en posant $H_2 = \alpha H_1$, soit $\varphi_2 = \alpha\varphi_1$, nous obtenons

$$\frac{H_1}{L} = \frac{2\beta}{1 + \alpha}. \tag{2}$$

Pour $\beta = \text{Cte}$, c'est-à-dire pour des rectangles semblables, à chaque valeur de α correspond une valeur de H_1/L.

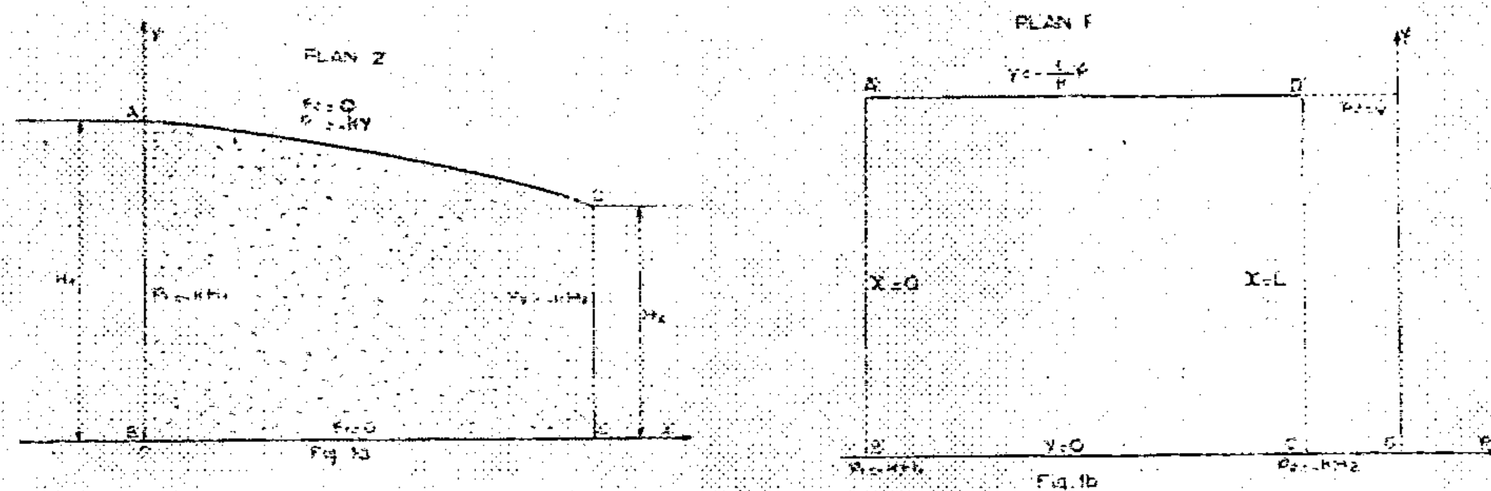


Fig. 1 Principe

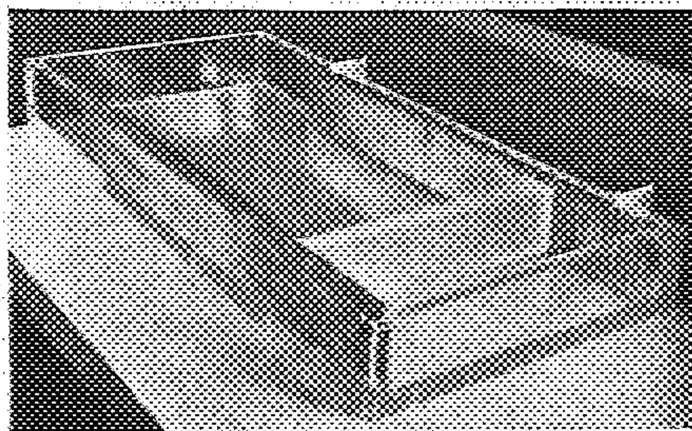


fig 2a Maquette rectangulaire

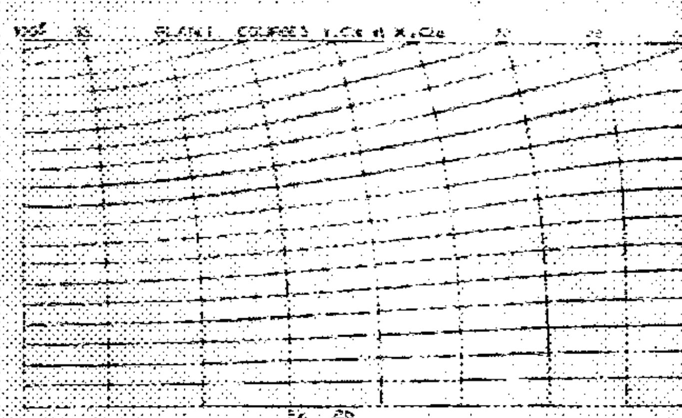


Fig. 2 Relevé dans le plan F

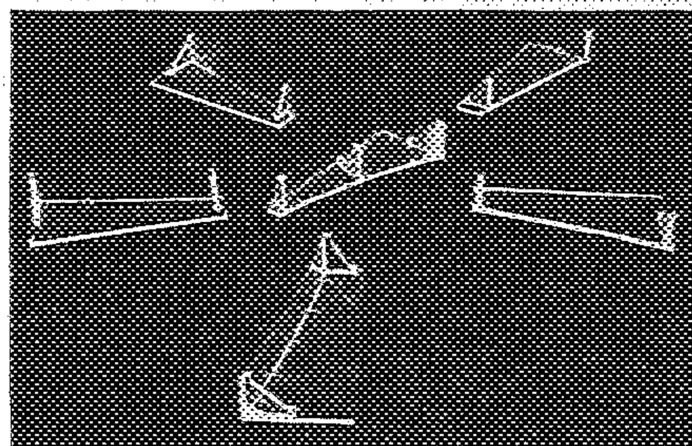


fig 3a Quelques surfaces libres vérifiées

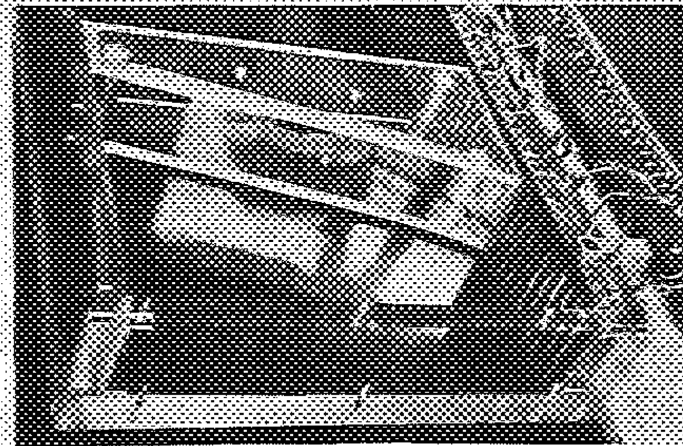


fig 3b Maquette analogie directe

Fig. 3 Maquettes dans le plan Z

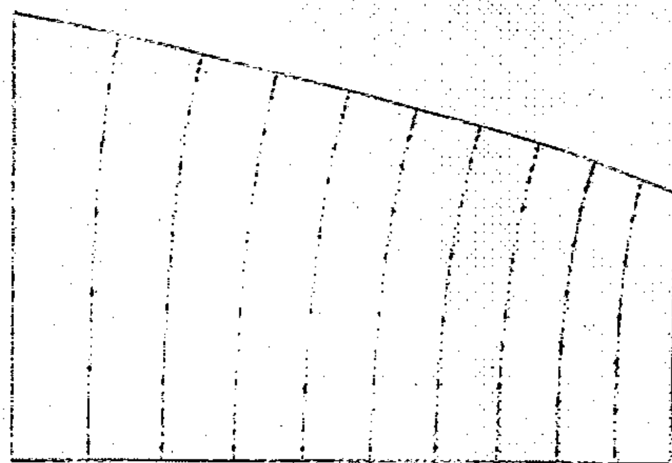


Fig. 4a

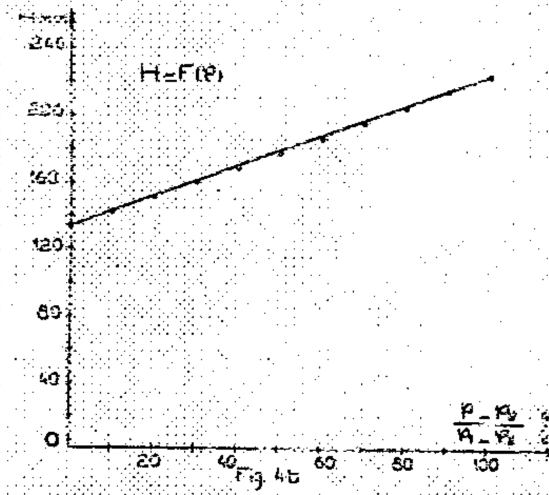


Fig. 4b

Fig. 4 Relevé dans le plan Z

La transformation (1) étant conforme, le réseau $y = \text{Cte}$ et $x = \text{Cte}$ du plan z est transformé en une famille de courbes orthogonales du plan f.

Les courbes $y =$ Cte et $\psi = q$ se coupent sous le même angle.

En choisissant y comme potentiel électrique du plan f, on relève à la cuve rhéographique les courbes $y =$ Cte : on construit ensuite les trajectoires orthogonales $x =$ Cte (*fig.* 2 *a* et *b*).

Ce réseau permet alors de revenir point par point au plan z, et en particulier de tracer directement la surface libre.

Les profils ainsi obtenus ont permis la construction des maquettes correspondantes dans le plan z (*fig.* 3 *a* et *b*). Le relevé des équipotentielles $\varphi = -\mathrm{KH}$ montre que sur chacune de ces surfaces libres, la condition $\varphi = -\mathrm{K}y$ est bien satisfaite (*fig.* 4 *a* et *b*).

Il en résulte que, pour certaines valeurs de H_2, il n'existe pas de décrochement entre la surface libre et le plan d'eau aval.

Dans une prochaine Publication, nous mettrons en évidence l'apparition du suintement à partir d'un niveau aval critique, fonction des dimensions géométriques de la digue.

(1) Polubarinova-Kotchina et Pérès ont démontré, par deux méthodes rigoureuses, la relation

$$q = \frac{\mathrm{K}}{2\mathrm{L}}(\mathrm{H}_1^2 - \mathrm{H}_2^2).$$

HYDRAULIQUE. — *Prise d'eau à débit presque constant, sans dispositifs mobiles de réglage.* Note (*) de MM. ENZO LEVY et GILBERTO SOTELO, transmise par M. Léopold Escande.

Un des éléments essentiels de la plupart des aménagements d'usines hydroélectriques est la prise d'eau à débit constant. En général, de tels ouvrages exigent pour leur exploitation la manœuvre d'un système de réglage, car le débit tend à augmenter avec la charge.

On a déjà étudié un système qui permet de dériver des débits presque constants sans employer aucun dispositif mobile de réglage, en profitant de la propriété d'un entonnoir en charge d'augmenter, avec le débit, sa résistance au passage du courant. M. Jean Lombardi nous a signalé l'application de ce principe dans une prise d'eau sur le torrent Montogna en Suisse. Dans cette Note, nous présentons un dispositif de régulation qui atteint le même but, tout en conservant l'écoulement libre; par le choc direct avec une paroi d'un jet d'eau issu d'un orifice, on obtient la répartition convenable du débit entre le canal d'amenée et un déversoir qui restitue les débits excédentaires au lit du fleuve.

Nous avons mis au point ce dispositif dans le Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Institut d'Ingénieurs de l'Université de Mexico, à l'occasion d'une étude sur modèle réduit du barrage de Tzaràracua, avec prise d'eau pour l'aménagement hydroélectrique de Cupatitzio. Le barrage déversoir projeté pouvait évacuer un débit total de 500 m^3/s, sur une longueur de crête de 25 m (*fig.* 1). Le canal d'amenée avait une section rectangulaire, de 4 m de largeur, et son débit était égal à celui du torrent pour des débits ne dépassant pas 15 m^3/s; pour des débits plus forts, la portion dérivée devait rester comprise entre 15 et 17 m^3/s.

La figure 2 donne la vue en plan et la coupe transversale du dispositif. Celui-ci est constitué d'un écran E, qui force l'eau à passer par un orifice inférieur O, de 5 m de largeur pour 1,05 m de hauteur, dont l'entrée a été réalisée de façon asymétrique, avec raccordement en courbe du côté gauche et à angle droit du côté opposé. Les dimensions du pertuis sont telles que, lorsque la crête du barrage B ne débite pas, tout le débit passe par l'orifice. En face de l'orifice, nous avons placé un déversoir D, constitué par une rampe terminée par un seuil déversant. Le niveau de ce seuil est fixé de façon qu'il ne commence à débiter que lorsque le débit qui arrive au barrage atteint 15 m^3/s. Au-dessous de la rampe, nous avons placé un tunnel de chasse, fermé par une vanne V. La rampe est limitée à droite par une pile, qui la sépare du barrage, à gauche par un mur partiteur P. Ce mur est la pièce essentielle du dispositif. Il sert à répartir le débit qui a franchi l'orifice en deux : une fraction presque constante qui pénètre au canal C, et ce qui reste, qui déverse par la rampe D. Sa forme

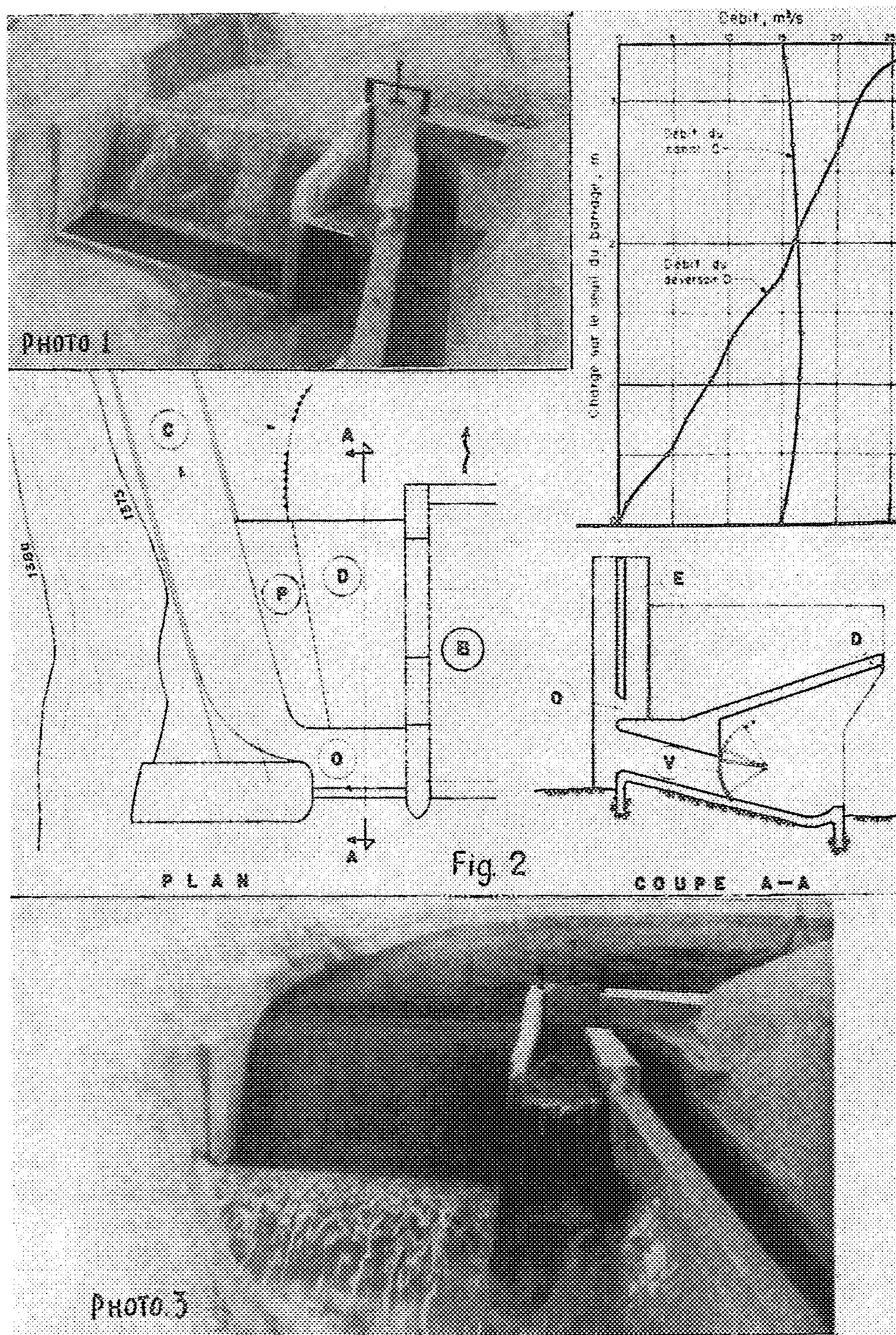


Fig. 2

et sa position, qu'on voit dans les figures, ont été étudiées de façon convenable à la suite d'une série d'essais.

Nous joignons un graphique qui montre la variation des débits du canal

et de la rampe en fonction de la charge sur le seuil du barrage. Si la charge ne dépasse pas 3,40 m, le débit du canal reste compris entre 15 et 16,8 m^3/s, tandis que le débit du déversoir varie presque linéairement entre 0 et 28 m^3/s. Le débit du canal croît jusqu'à une charge de 13,5 m, puis il décroît à mesure que la charge augmente au-delà de cette limite. L'explication du phénomène réside dans ce que l'excès de vitesse qui résulte d'une charge plus grande accroît très rapidement la portion de débit qui se dirige à la rampe.

La figure 3 permet d'apprécier le fonctionnement simultané du barrage, de la rampe et du canal, sous une charge de 1,50 m sur le seuil.

(*) Séance du 1er juin 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion de nucléons rapides par le noyau de* ^{12}C *dans le cadre du modèle* α. Note (*) de M. **Jean-Loup Picou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre du modèle α et avec certaines approximations, la section efficace, la polarisation et l'asymétrie dans la diffusion de protons par ^{12}C peuvent être reliées de façon simple à ces mêmes grandeurs dans la diffusion de protons par ^{4}He. On a comparé ces résultats à ceux que donne le modèle à particules indépendantes.

De nombreux travaux théoriques sur la diffusion de protons d'énergie voisine de 200 MeV [énergie pour laquelle on dispose d'expériences relativement précises ([1])] par ^{12}C ont été faits ([2]), ([3]), basés presque tous sur le modèle à particules indépendantes, soit en employant l'approximation de Born, soit l'approximation de l'impulsion modifiées pour tenir compte de la distorsion due au potentiel moyen du noyau. Il est intéressant de voir jusqu'à quel point les résultats dépendent du modèle utilisé, et pour cela on a étudié, dans le cadre du modèle α, la section efficace, la polarisation et l'asymétrie dans la diffusion de protons par ^{12}C. Glassgold et Galonsky ([4]) ont considéré les constantes du modèle α comme des paramètres et les ont ajustées à partir des valeurs expérimentales des énergies des trois premiers niveaux excités (4,4, 7,6 et 9,6 MeV). En contraste avec ce travail, on discutera ici la validité du modèle pour ces niveaux en comparant les résultats théoriques, obtenus en employant les valeurs des paramètres, avec les grandeurs mesurées expérimentalement dans les collisions.

La méthode dite de « l'impulsion », valable pour de petits angles de diffusion et pour un faisceau incident d'énergie suffisamment élevée, permet d'écrire la matrice de diffusion proton-noyau à l'énergie E dans le système du centre de masse nucléon-noyau sous la forme

$$\langle E_b J_b M_b \Pi_b, \vec{k}' m_b | T | E_a J_a \Pi_a, \vec{k} m_a \rangle = W_\varepsilon(\vec{K})\, F_{(b,a)}, \tag{1}$$

E, J, M, Π, étant les nombres quantiques usuels relatifs au noyau cible pour les états initial a et final b; $\vec{k}$ et $\vec{k}'$, les vecteurs d'onde initial et final $(\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}')$; m_a et m_b les valeurs propres de s_z, $\vec{s}$ étant le spin du proton incident, $W_\varepsilon(\vec{K})$ la matrice de collision élastique proton-α à l'énergie E dans le système du laboratoire; elle ne dépend que de k, k', m_a et m_b. F (b, a) est un facteur de forme traduisant le fait que la particule α choquée est liée dans le noyau cible; il est caractérisé par les autres nombres quantiques.

La section efficace de diffusion proton-^{12}C à l'angle θ est

$$\sigma(\theta) = \sigma_l(\theta_\alpha) \frac{|\vec{k}'|}{|\vec{k}|} \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^2 \frac{1}{2J_a + 1} \sum_{M_a M_b} |F(b, a)|^2, \tag{2}$$

où $\sigma_l(\theta_\alpha)$ est la section efficace proton-^{4}He pour un angle de diffusion $\theta_\alpha = [(M_\alpha + M_\rho)/M_\alpha]\theta$ à l'énergie ε dans le système du laboratoire proton-α; μ et μ_0 sont les masses réduites des systèmes nucléon-noyau et nucléon-^{4}He.

Ne disposant que de quatre points expérimentaux pour $\sigma_l(\theta_\alpha)$ ([5]) avec une erreur importante (de l'ordre de 25 %) on a étudié aussi le rapport des sections efficaces $\sigma_1(\theta)$ et $\sigma_2(\theta)$ conduisant à des niveaux excités différents 1 et 2 du noyau cible, c'est-à-dire le rapport des facteurs de forme correspondants. Les résultats relatifs au ^{12}C sont rassemblés sur les figures 1 et 2. La normalisation des courbes est arbitraire et la même pour toutes les courbes théoriques.

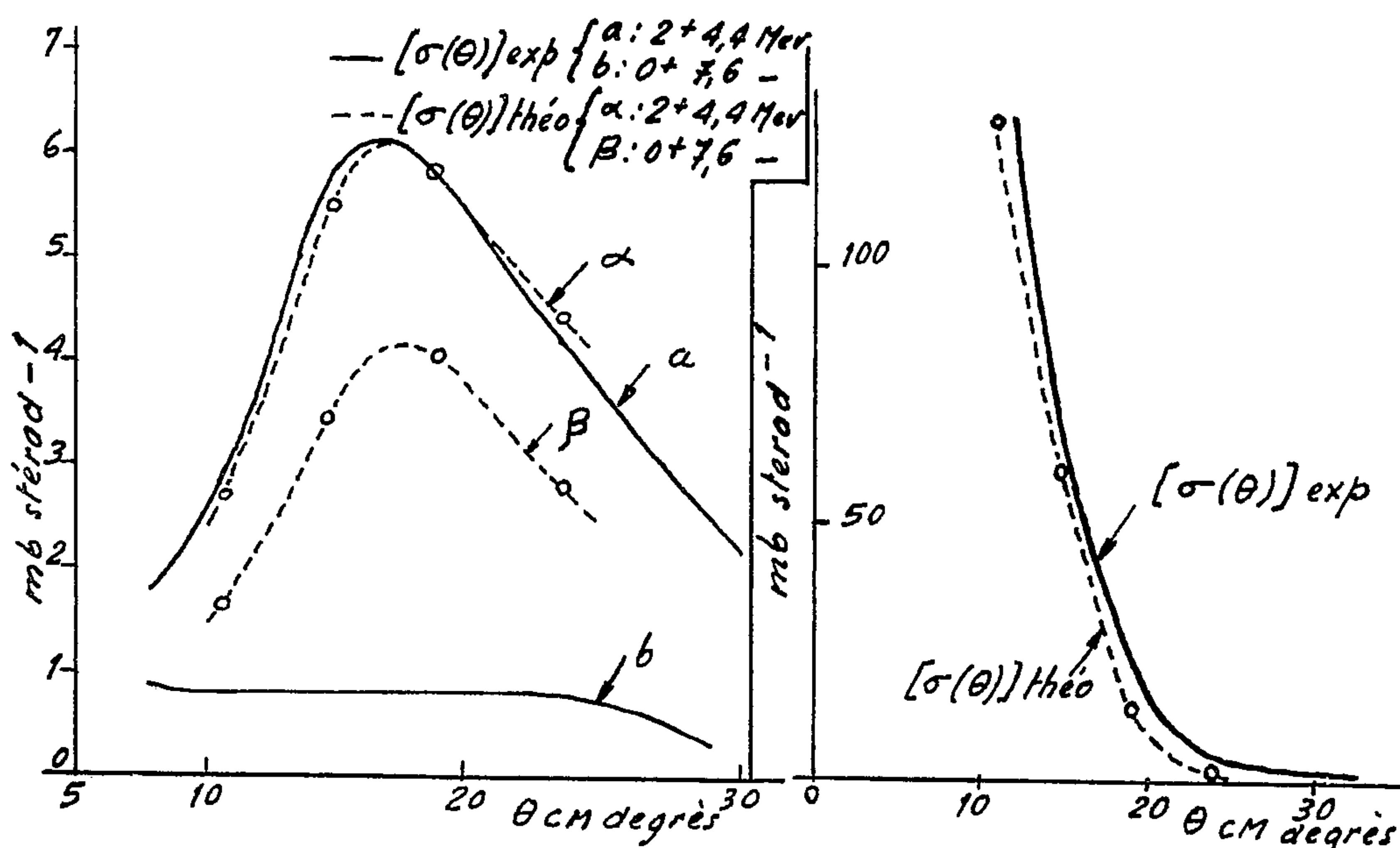


Fig. 1. — Sections efficaces élastiques théoriques et expérimentales.
Fig. 2. — Sections efficaces inélastiques théoriques et expérimentales.

Les valeurs absolues théoriques des sections efficaces de diffusion élastique et inélastique au niveau 4,4 MeV, bien qu'ayant une distribution angulaire correcte, sont systématiquement doubles, entre 10 et 30°, des valeurs expérimentales. Cependant, le modèle à particules indépendantes (couplage LS) donne dans les mêmes conditions un facteur 4 environ; la comparaison des valeurs de $\rho = \sigma_{\text{élast}}/\sigma_{4,4}$ est en outre nettement en faveur du modèle α. Il est vraisemblable qu'il a été tenu compte d'une partie des effets négligés (distorsion et absorption) par l'utilisation d'une matrice phénoménologique de diffusion proton-α. Le modèle α d'après les courbes relatives au niveau à 7,6 MeV, ne semble pas rendre compte des niveaux de vibration; ceci est compréhensible, car ils correspondent à des déplacements non négligeables des particules α autour de leur position

d'équilibre, déplacements difficilement conciliables avec l'hypothèse d'individualisation de ces particules dans le noyau. Toutefois, le modèle à particules indépendantes ne donne pas pour ce niveau des résultats nettement meilleurs (6).

D'après (1) la polarisation s'écrit

$$P_{a \to b} = \frac{\mathrm{Tr}\, W^{\dagger} \sigma_z W}{\mathrm{Tr}\, W^{\dagger} W}.$$

Comme on a pris pour W la matrice de diffusion élastique proton-^{4}He, on a les propriétés suivantes :

1° La polarisation est égale à l'asymétrie;

2° Elle est indépendante du noyau cible;

3° Elle est indépendante de la transition considérée.

Les résultats expérimentaux sur quelques noyaux de type $n\alpha$, et en particulier ^{12}C, donnent un accord qualitatif avec 1° et 2°. Mais malgré de grandes imprécisions sur chaque mesure, l'allure des courbes ne permet pas de conclure que 3° est bien vérifié. Ces mêmes résultats peuvent d'ailleurs être obtenus avec le modèle à particules indépendantes dans certaines conditions très générales (7), (8).

On peut penser que le noyau de ^{12}C, tout au moins pour le niveau fondamental et le premier état excité, présente une composante α importante. On peut attendre d'expériences plus précises (en particulier sur la diffusion proton-^{4}He) une conclusion plus ou moins affirmative quant à la comparaison des divers modèles.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) H. Tyrén et Th. A. J. Maris, *Nuclear Phys.*, 3, 1957, p. 52 et 4, p. 637.
(2) G. P. McCauley et G. E. Brown, *Proc. Phys. Soc.*, A 71, 1958, p. 893.
(3) P. Benoist, C. Marty et P. Meyer, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1893 et 245, 1957, p. 1389.
(4) A. E. Glassgold et A. Galonsky, *Physics. Rev.*, 103, 1956, p. 701.
(5) H. Tyrèn, G. Tibell et Th. A. J. Maris, *Nuclear Physics*, 4, 1957, p. 277.
(6) P. Benoist et N. Bessis, Communication privée.
(7) E. J. Squires, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 504.
(8) A. K. Kerman, H. Mc Manus et R. M. Thaler, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1959, p. 172.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les électrons émis dans la capture du méson μ et la portée des interactions de Fermi.* Note (*) de MM. **Bernard Jouvet** et **Jean-Claude Houard**, présentée par M. Francis Perrin.

La valeur du rapport $\lambda^2 = \mu \to e/\mu \to \nu < 5.10^{-4}$ dans la capture du méson μ permet de prédire, soit que le rayon des interactions de Fermi nucléoniques est plus grand que $0,4.10^{-14}$ cm, soit qu'il existe un boson lourd de nombre baryonique 1 ; dans ce dernier cas l'interaction neutrino-nucléon a une section efficace $(1/\lambda)^2$ fois plus grande que celle de capture des neutrinos.

Nos connaissances sur la forme du mélange des couplages de Fermi étant maintenant satisfaisantes, le problème de déterminer les rayons des interactions de Fermi revêt plus d'importance. Des suggestions [1] ont été faites pour déterminer ces caractéristiques, reposant sur l'idée de mesurer, dans les spectres de désintégration, l'influence de termes non locaux. La difficulté de ces méthodes provient de ce que les énergies échangées étant faibles (elle est la plus grande avec les mésons μ mais reste de l'ordre de 100 MeV), on ne peut espérer obtenir une information précise sur les rayons; de plus, à ces énergies les corrections radiatives influent relativement fortement sur la forme des spectres. La méthode que nous proposons ici ne présente pas ces inconvénients. Nous admettons comme hypothèse essentielle, en accord avec le principe de conservation des leptons, que les neutrinos émis dans les réactions

$$e + p \to n + \nu \tag{1}$$

et

$$\mu + p \to n + \nu \tag{2}$$

sont de même nature. Alors, dans la capture du méson μ, les réactions suivantes peuvent avoir lieu

(3) $\mu + p \to e + p$ suivant le processus virtuel $\mu + p \to (n + \nu) \to e + p$,

(4) $\mu + n \to e + n$ suivant le processus virtuel $\mu + \bar{n} \to (\bar{p} + \nu) \to e + \bar{n}$.

Les particules intervenant dans le processus virtuel ont des impulsions quelconques, et ce sont seulement les rayons d'interaction qui limitent leurs valeurs. Les interactions (3) et (4) peuvent alors être représentées comme des interactions de Fermi ordinaires, mais les constantes de Fermi g_3 et g_4 qui gouvernent les réactions (3) et (4) sont des fonctions des constantes g_1 et g_2, et des rayons des interactions qui interviennent dans les réactions (1) et (2).

L'expérience [2] fournit

$$|g_1| \approx |g_2| = g_F, \qquad \lambda^2 = \frac{g_3^2 + g_4^2}{g_1^2} \leq 5.10^{-4}.$$

Nous avons étudié la signification de ce rapport sous les hypothèses suivantes :

1° les interactions (1) et (2) sont du même type V-A;

2° les rayons d'interaction de ces deux réactions sont les mêmes; nous définissons trois rayons d'interaction R_a, R_b, R_c, entre les trois couples de paires *ep-nν*, *en-pν*, *eν-pn*.

Deux types d'hypothèses peuvent expliquer l'existence de ces rayons :

Hypothèse A. — Pour chaque rayon d'interaction il existe un seul boson lourd intermédiaire entre deux paires :

a. Pour le rayon R_a, un boson scalaire neutre de nombre baryonique 1, dont la masse M_a et les constantes de couplages $G^a_{ep} = G^a_{\mu p}$ et $G^a_{n\nu}$ sont telles que $g_F \approx G^a_{ep}\, G^a_{n\nu}/M^2_a$.

b. Pour le rayon R_e, un méson vectoriel chargé de nombre baryonique 1. Ses constantes de couplage et masse sont telles que $g_F \approx G^b_{en} G^b_{p\nu}/M^2_b$.

c. Pour le rayon R_c, un méson vectoriel chargé et tel que $g_F \approx G^c_{pn} G^c_{e\nu}/M^2_c$.

Hypothèse B. — Les rayons d'interactions sont dus, soit à plusieurs bosons intermédiaires, soit aux effets quantiques de couplages élémentaires de Fermi, soit à toute autre raison inconnue. Nous pouvons alors simuler ces propriétés par des facteurs de forme $g_F[\Lambda^2_i/(p^2_i + \Lambda^2_i)]$ pour chacun des trois rayons $R_i = 1/\Lambda_i$.

Les hypothèses A_a et A_b produisent directement les réactions (3) et (4) avec un rapport $\lambda = G^a_{ep}/G^a_{n\nu}$ et $\lambda = G^b_{en}/G^b_{p\nu}$. Mais elles entraînent aussi l'existence d'interactions de Fermi $n + \nu \to n + \nu$ et $p + \nu \to p + \nu$ avec une constante de Fermi g_F/λ. Pour savoir si l'une de ces deux hypothèses est réalisée dans la nature, il faudrait chercher à mettre en évidence l'interaction des neutrinos avec les nucléons, dont la section efficace devrait être $1/\lambda^2 \geqq 2.10^3$ fois plus grande que la section efficace de capture des neutrinos. Si tel est le cas, la mesure de λ ne nous dit rien sur la valeur des rayons d'interaction.

Au contraire, les hypothèses A_c et B, font intervenir dans les réactions (3) et (4) respectivement, les rayons (R_b, R_c) et (R_a, R_c).

Nous avons estimé les valeurs des rayons R_a, R_b et R_c sous l'hypothèse qu'un seul de ces rayons intervient dans chacune des réactions (3) et (4).

$$\frac{1}{R_c} \leqq 4,5\, m_p \qquad \text{ou} \qquad R_c \geqq 0,44.10^{-14}\ \text{cm},$$

$$\frac{1}{R_a} \approx \frac{1}{R_b} \leqq 75\, m_p \qquad \text{ou} \qquad R_a \approx R_b \geqq 0,27.10^{-15}\ \text{cm}.$$

On vérifie que pour la valeur expérimentale de λ, l'effet de la renormalisation de la constante de Fermi est négligeable; pour des rayons nuls, cet effet est essentiel, et la constante λ devient de l'ordre de l'unité.

Nous pouvons donc conclure, que la limite actuelle de la constante λ indique, soit l'existence de rayons des interactions de Fermi plus grands que 4.10^{-15} cm, dans l'hypothèse la plus favorable, soit l'existence de bosons lourds, de nombre baryonique 1, qui seraient la cause des interactions de Fermi; cette dernière éventualité devrait pouvoir être testée par une mesure de l'interaction neutrino-nucléon.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) T. D. LEE et G. N. YANG, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1611; A. SIRLIN, *Phys. Rev.* 111, 1958, p. 337.

(2) STEINBERGER et WOLFE, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1490.

ACOUSTIQUE. — *Le module d'élasticité et la masse spécifique : paramètres sensibles du spectre d'une corde harmonique isolée.* Note (*) de M. **Émile Leipp**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La formule élémentaire des cordes vibrantes $N = (1/2L)\sqrt{T/m}$ définit la fréquence transversale en fonction de la tension totale T, de la longueur L et de la masse linéique m, mais elle est insuffisante pour apprécier les qualités musicales d'une corde pour instruments de musique. Si cette loi suffisait, on pourrait monter indifféremment sur un instrument des cordes quelconques pourvu qu'elles satisfassent aux conditions de tension requises par l'instrument et aux conditions d'amortissement exigées par la technique instrumentale. L'expérience montre qu'il n'en est rien : à longueur, tension et masse linéique identiques des cordes de nature différente ont un rendement sonore différent. On peut donc se demander quel est le facteur sensible responsable des différences constatées, et de quelle manière il intervient dans la génération des spectres.

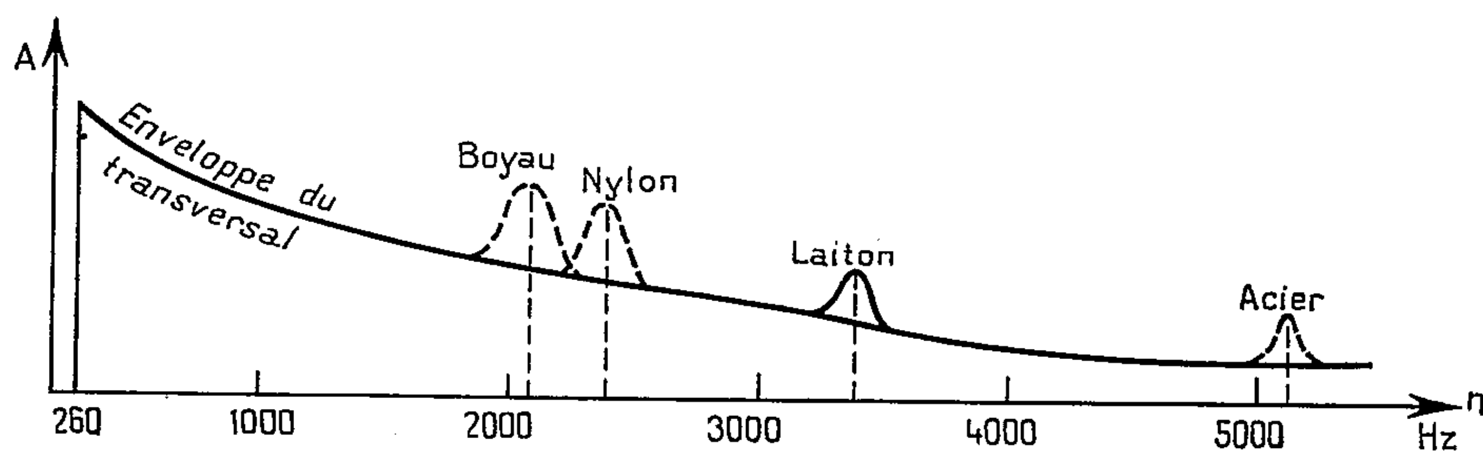
Nous avons expérimenté sur environ 500 cordes harmoniques de nature différente. Pour systématiser les expériences on a sélectionné les calibres des cordes de façon à obtenir une fréquence déterminée (260 Hz) pour une longueur fixe (50 cm) et une tension totale identique (2 600 g). Ces cordes ont été montées sur un sonomètre et excitées à l'aide d'un archet normal de violon, à 5 cm du sillet. Ces cordes se sont groupées par ordre de timbres en quatre séries distinctes, selon la nature des matériaux utilisés. Dans l'ordre de qualité on a trouvé le classement suivant : acier, laiton, nylon, boyau. Pour connaître les raisons physiques de ce classement on a mesuré les paramètres des matériaux qui n'interviennent pas dans la formule de Taylor : diamètres, masses spécifiques et modules d'élasticité respectifs. Or, l'ordre de classement ne correspond ni à celui des diamètres, ni à celui des masses spécifiques ou des modules d'élasticité. On a eu alors l'idée de mesurer les fréquences longitudinales propres des cordes. Les vibrations longitudinales sont excitées par simple frottement dans le sens de la longueur avec l'archet ou une peau de chamois colophanée. On a constaté que le classement des cordes coïncide rigoureusement avec l'ordre de leurs fréquences longitudinales.

Le tableau ci-après résume les expériences par sélection d'un cas typique de chaque série.

Type.	Diamètre.	Fréquence transversale (Hz).	Module E.	Masse spécifique.	Fréquence longitudinale (Hz).
Acier.......	25/100	260	20 000	7,8	5 300
Laiton......	23/100	»	10 300	8,4	3 470
Nylon.. ...	65/100	»	530	1,15	2 350
Boyau......	55/100	»	720	1,60	2 100

La fréquence longitudinale étant déterminée par la relation classique $N_l = (1/2L)\sqrt{E/\mu}$ (E, module d'élasticité; μ, masse spécifique), le timbre d'une corde est donc fonction du rapport E/μ et non de l'un ou de l'autre de ces paramètres isolément.

La question s'est alors posée de savoir comment ce rapport intervenait dans le spectre d'une note instrumentale. Tout instrument de musique à cordes peut être assimilé à la somme d'un excitateur (système corde-archet) fournissant des forces périodiques du type dent de scie dont le spectre théorique a pour enveloppe une courbe en A/n (A étant l'amplitude et n la fréquence) et d'un système d'amplificateurs résonateurs agissant comme des filtres qui ont pour rôle de déformer le spectre précédent. Il est donc normal de rapporter les accidents du spectre résultant à la courbe de référence A/n de l'excitation. On a été conduit à appeler « formants positifs » les bosses se présentant sur cette courbe de référence,



et « formants négatifs » les trous qui peuvent se présenter : l'ensemble de ces bosses et trous caractérisant le spectre effectif. Des travaux récents [1] ont montré que l'oreille était sensible précisément à la forme de la courbe enveloppe des spectres.

Considérons la courbe enveloppe A/n d'un fondamental transversal d'une corde. La vibration longitudinale, coexistant obligatoirement avec la vibration transversale, suscite sur la courbe un formant positif; l'intervalle entre le fondamental transversal et ce formant est fonction du rapport E/μ; la situation de ce formant détermine le timbre caractéristique de la corde en relation avec les propriétés physiques des matériaux et explique les séries du classement précédent.

On observe que le rôle sonore du formant positif en question est d'autant plus important que la fréquence longitudinale se rapproche davantage de la zone sensible de l'oreille (entre 1000 et 2 000 Hz). Ainsi la corde boyau sera-t-elle plus appréciée au point de vue timbre que la corde acier (fréquences respectives 2100 et 5300 Hz), ce qui justifie l'utilisation traditionnelle du boyau pour les instruments dont la longueur de corde est voisine de 50 cm (violon, 32,5 cm; alto, 35 cm; violoncelle, 69 cm; gui-

tare, 65 cm, etc.). On notera, d'autre part, que nous avons considéré uniquement le fondamental longitudinal; celui-ci étant de fréquence élevée, ses harmoniques sortent rapidement de l'aire d'audibilité et peuvent donc être pratiquement négligés.

(*) Séance du 25 mai 1959.

([1]) R. K. POTTER et G. E. PETERSON, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 2, 1948, p. 528; E. SKUDRZYK, *Psychoakustische Erscheinungen bei der Bildung von natürlichen und synthethischen Klängen*, Gravesaner Blätter, 9, p. 75, Ars Viva Verlag., Mainz.

CAPILLARITÉ. — *L'influence du traitement mécanique sur l'effet rotocinétique de la tension superficielle.* Note (*) de MM. **Marius Borneas** et **Ioan Băbuția**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a étudié dans un travail précédent [1] le rapport existant entre le point d'inversion de l'effet rotocinétique de la tension superficielle et le traitement thermique préalable du liquide. A cette occasion on a observé que d'autres facteurs jouent aussi un rôle dans ce processus.

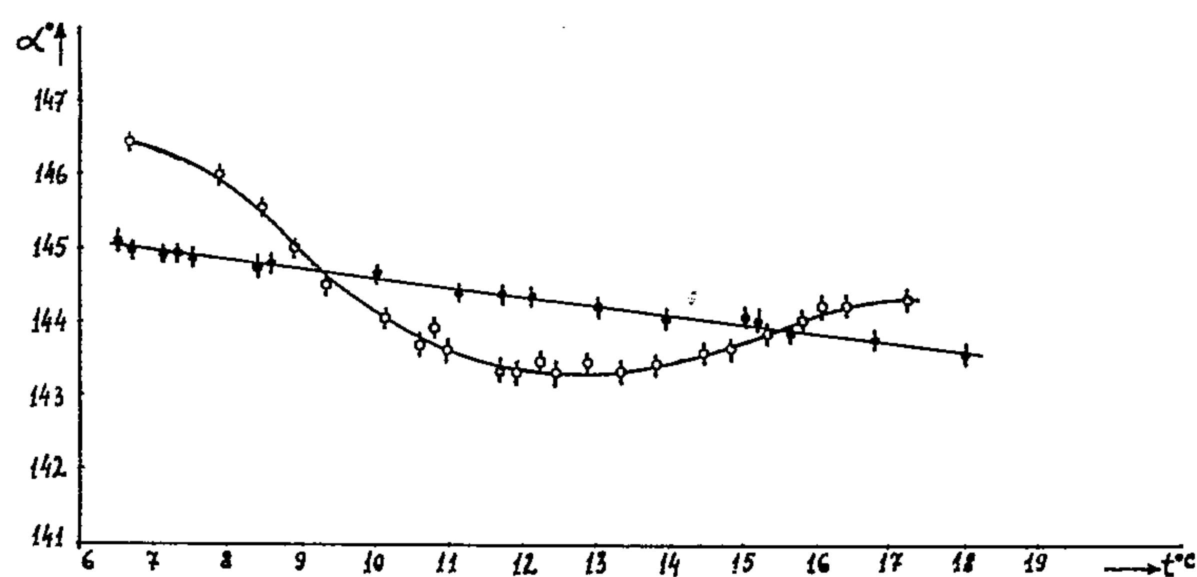


Fig. 1

1. Le premier essai a consisté dans la comparaison des valeurs de la tension superficielle obtenues par des mesures alternatives en repos et en rotation à ceux qu'on a obtenus en mesurant séparément, le liquide étant

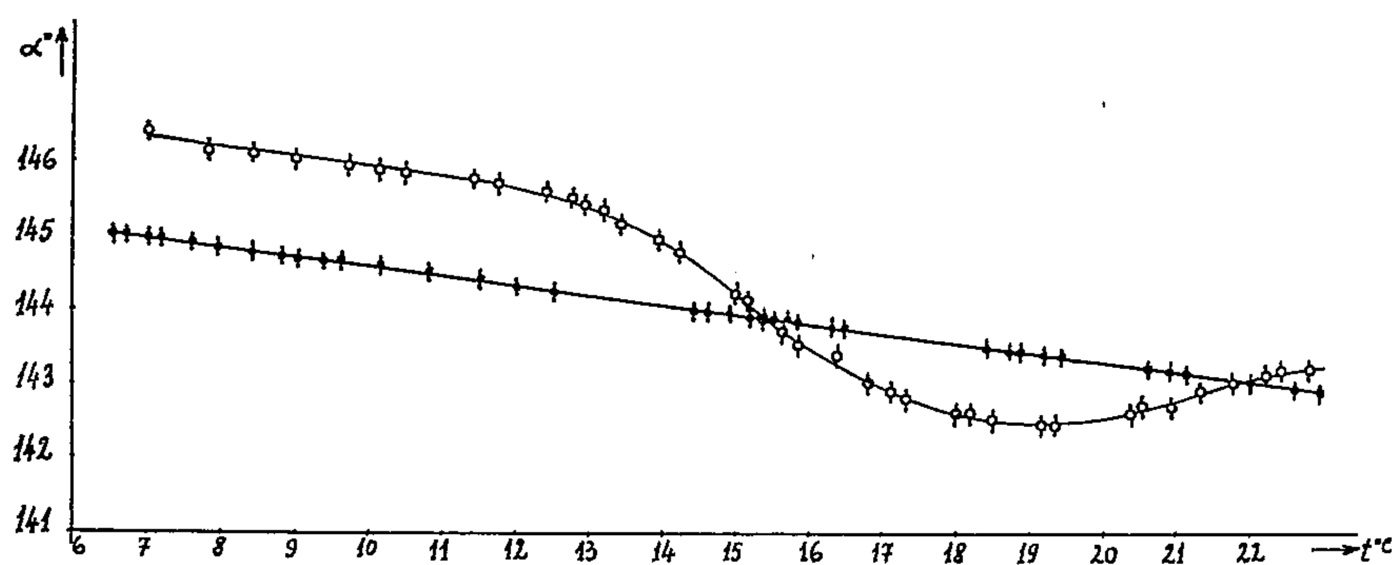


Fig. 2

seulement en repos et seulement en rotation. Le liquide étudié fut le glycol, comme dans les expériences précédentes [1].

La figure 1 représente les angles à la rupture obtenus par des mesures alternatives, tandis que la figure 2 représente les angles à la rupture obtenus par des mesures effectuées séparément (le signe ● pour le repos, le signe ○ pour la rotation).

On constate que la rotation ininterrompue du liquide pousse le point de l'inversion de l'effet rotocinétique vers des températures plus élevées. A cela s'ajoute le fait que, si l'on mesure de nouveau alternativement, le point de l'inversion ne revient exactement à la valeur antérieure qu'après une période plus longue : après 24 h il se trouvait approximativement à 11,3° C, après 5 jours il se trouvait approximativement à 10,5° C et ce n'est qu'après 10 jours qu'il est revenu à la valeur initiale. Il ressort de

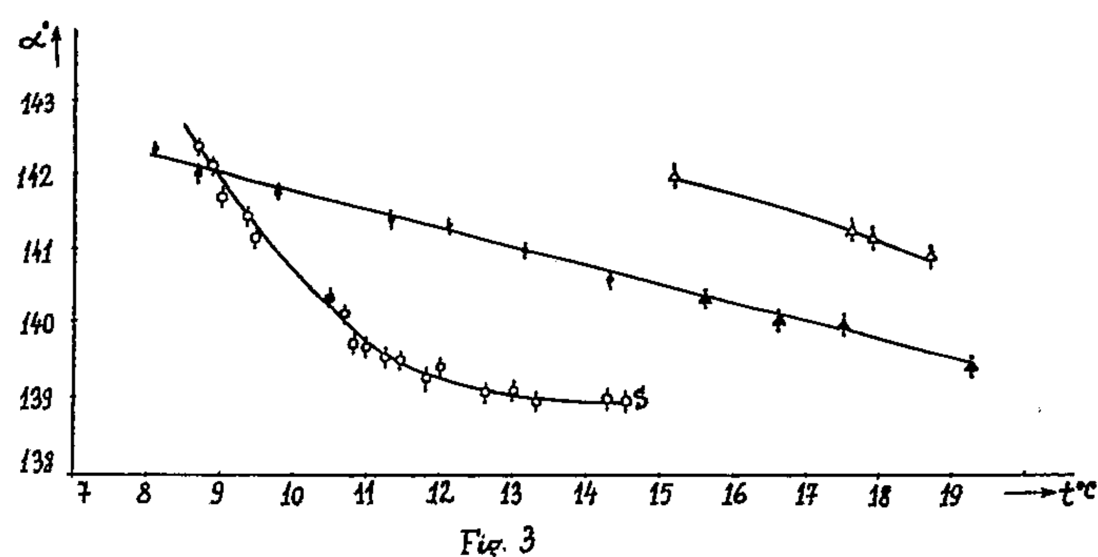


Fig. 3

tout cela le rôle qu'occupe le traitement mécanique préalable dans ce phénomène.

2. La vérification de l'influence du traitement mécanique a été faite par le procédé suivant. Nous avons pris le liquide à une température à laquelle l'effet rotocinétique était négatif et, après avoir vérifié cela, nous

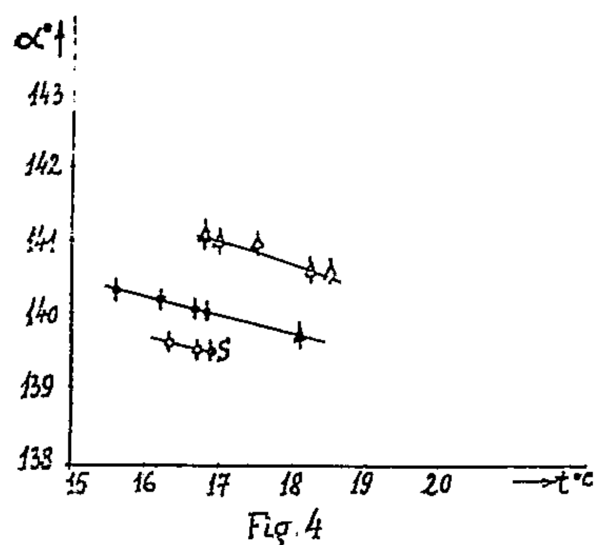


Fig. 4

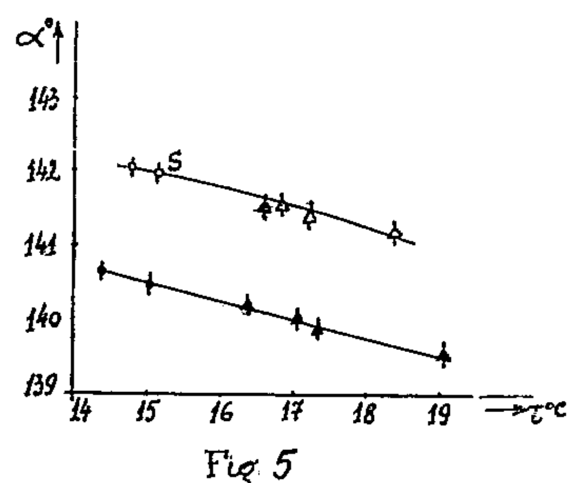


Fig. 5

l'avons secoué durant 3 mn, après quoi nous avons effectué de nouvelles mesures. Nous avons constaté que l'effet est devenu positif à la suite de ce secouement, et ne dépend pas de la température à laquelle le secouement s'est produit (dans les figures 3 et 4 : les signes ● et ○ avant le secouement, S le moment du secouement, les signes ▲ et △ après le secouement).

Si l'effet est positif il ne devient pas négatif à la suite du secouement. La figure 5 présente le cas où l'effet rotocinétique a été normalement positif à la température où l'on a commencé l'expérience (les mêmes signes que pour les figures 3 et 4).

La figure 6 présente le cas lorsque le premier secouement a été suivi d'un second, après une heure et demie (les signes ■ et □ représentent les résultats après le second secouement).

Lorsque le liquide a subi le traitement mécanique comme on a vu ci-dessus, il faut le laisser en repos et le faire refroidir pour qu'il revienne

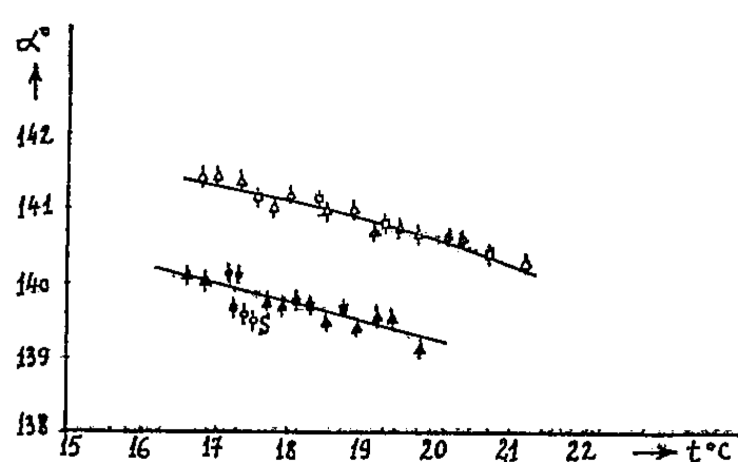


Fig. 6

à l'état antérieur. Nous n'avons pu établir une durée précise, nécessaire pour que le liquide revienne à l'état antérieur. Après 48 h, si l'on n'a pas fait refroidir le liquide, le rétablissement ne s'est pas produit : après l'avoir fait refroidir, le rétablissement s'est produit certaines fois, mais pas toujours. A la suite d'une période plus longue le rétablissement s'est toujours produit.

Les résultats des expériences présentées ci-dessus nous permettent de conclure que l'effet rotocinétique de la tension superficielle est en relation avec la structure préalable du liquide.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) M. BORNEAS et I. BĂBUŢIA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2865.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le calcul de bascules bistables à transistors à jonction.* Note (*) de M. **Christian Mira**, transmise par M. Charles Camichel.

Le tracé théorique de l'équivalent d'une caractéristique statique d'une bascule bistable et le tracé d'une droite de charge dans le même plan permettront d'obtenir des relations entre les différents paramètres qui interviennent dans cette bascule. Ces relations ajoutées à d'autres conditions conduisent à la détermination de tous les éléments d'une bascule.

La bascule étudiée est représentée sur la figure 1 avec $E_0 < 0$ et $E_1 > 0$. Pour tracer une caractéristique statique on réalise le montage de la figure 2, où V_{c_1} est une source de tension variable ($V_{c_1} < 0$), on supposera $R_k \gg R_c$, ce qui évite une surcharge des transistors. La caractéristique statique est la courbe $I_{c_1} = f(V_{c_1})$ représentée par la figure 3. Quatre régions correspondant à des états bien définis des transistors T_1 et T_2 sont ainsi mises en évidence.

Région OA : T_1 saturé, T_2 bloqué.

Région AB : T_1 actif, T_2 bloqué.

Région BC : T_1 et T_2 actifs.

Région CP : T_1 bloqué, T_2 actif.

La droite de charge aura pour pente — $(R_c)^{-1}$ et passera par le point P d'abscisse E_0. On obtient ainsi les points M et P d'équilibre stable et le point N d'équilibre instable sur la portion de caractéristique correspondant à une résistance négative. Selon la pente de la droite de charge on pourra avoir deux fonctionnements différents pour la bascule : M dans la zone AB (bascule rapide, pas de retard à la commutation dû à la concentration de porteurs minoritaires), M′ dans la zone saturée OA. La détermination des coordonnées points A, B et C permettra d'obtenir les relations liant les paramètres du circuit.

Pour le tracé théorique de la caractéristique statique nous ferons les approximations suivantes : la portion AB est horizontale, la portion CP est confondue avec l'axe des abscisses, la résistance d'entrée du transistor conducteur est égale au paramètre h_{11} de la matrice hybride du montage émetteur commun.

On pose

$$m = \frac{R_b}{R_k + R_b}, \qquad A = \frac{R_b h_{11} + R_k h_{11} + R_k R_b}{R_b R_c}$$

$E_0 < 0$; $E_1 > 0$; β, gain en courant en émetteur commun.

On obtient les résultats suivants :

Pour le point C :

$$I_{c_1} = 0, \qquad V_{c_1} = \left[\frac{E_0 - E_1}{\beta} + \frac{E_1 - 0,26}{m\beta}\right] A + \frac{m-1}{m} E_1;$$

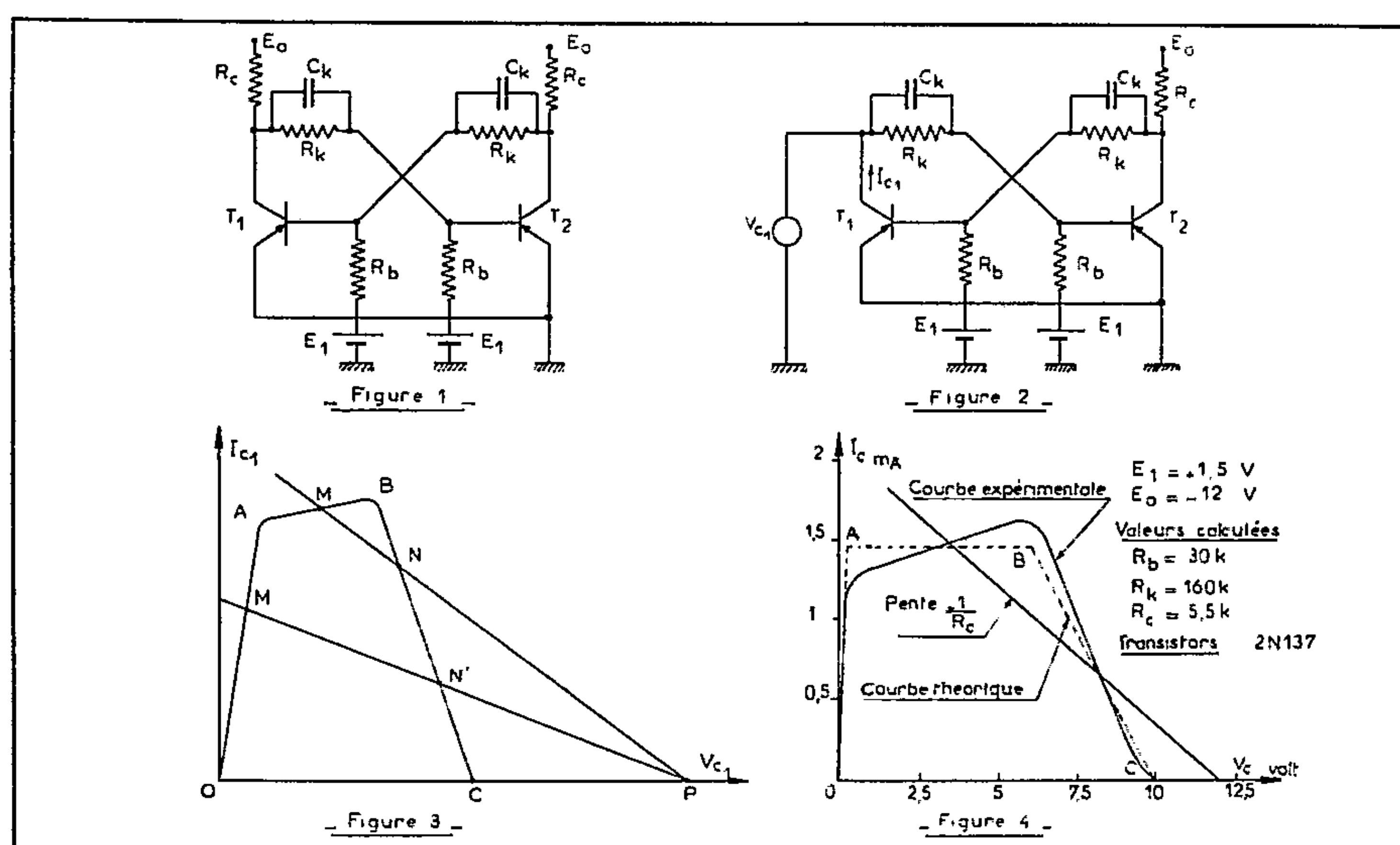
0,26 correspondant à la tension inverse nécessaire pour bloquer la diode émetteur-base.

Pour le point B :

$$I_{c_1} = -\frac{\beta}{AR_c}\left[E_0 + \frac{1-m}{m}E_1\right], \qquad V_{c_1} = -E_1\frac{1-m}{m} + \frac{0,26}{m}.$$

Pour le point A :

$$I_{c_1} = -\frac{\beta}{AR_c}\left[E_0 + \frac{1-m}{m}E_1\right], \qquad V_{c_1} = -0,2\ \text{V}.$$



_ Figure 1 _ — _ Figure 2 _ — _ Figure 3 _ — _ Figure 4 _

Synthèse du circuit dans le cas d'une bascule non saturée. — A, B et C étant déterminés, on déduit les conditions suivantes :

Bistabilité : B au-dessus de la droite de charge :

$$\left(\frac{\beta}{A} - 1\right)\left(\frac{m-1}{m}E_1 - E_0\right) > \frac{0,26}{m}.$$

Non saturation : A au-dessous de la droite de charge :

$$\frac{\beta}{A} < \frac{(-E_0 - 0,2)\,m}{(m-1)\,E_1 - m\,E_0}.$$

Réaction du circuit : $-\varphi_{c_1C} > -\varphi_{c_1B}$:

$$\frac{\beta}{A} < \left(-E_0 + \frac{m-1}{m}E_1 + \frac{0,26}{m}\right)\left(\frac{m}{0,26}\right).$$

On peut ajouter une condition de stabilité en température :

$$I_{c_0}R_b \leqslant 0,1\,E_1.$$

Le calcul des éléments du circuit est alors possible en se fixant un para-

mètre supplémentaire : la variation ΔV_c de la tension collecteur.

$$\Delta V_c = \frac{\beta}{A}\left(\frac{m-1}{m}E_1 - E_0\right).$$

La valeur de C_k sera enfin fixée en étudiant le régime dynamique du circuit.

En effet, si f_M est la fréquence maximum de fonctionnement, on peut prendre :

$$C_k = \frac{(R_b + R_c + R_k)}{3(R_b + R_c)R_k f_M}.$$

On vérifiera, d'autre part, que l'atténuateur formé par $R_k R_b$ est toujours « surcompensé », c'est-à-dire

$$C_k > \frac{R_b}{R_k} C_{b'e},$$

$C_{b'e}$ étant la capacité du schéma en Π équivalent à un émetteur commun, dont la valeur est donnée en général par le constructeur.

Synthèse du circuit dans le cas d'une bascule saturée. — Les mêmes conditions sont conservées, sauf celle de non saturation qui devient

$$\frac{\beta}{A} \gg \frac{(-E_0 - 0,2)m}{(m-1)E_1 - mE_0}.$$

Dans ce cas, $\Delta V_c \simeq E_0$ et la fréquence maximum de fonctionnement est limitée par le retard à la commutation dû à la concentration des porteurs minoritaires.

La figure 4 représente les courbes théoriques et expérimentales obtenues pour une bascule non saturée.

(*) Séance du 1er juin 1959.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Amorçage contrôlé d'un éclateur avec une précision de l'ordre de la décimicroseconde.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse**, **Georges Giralt** et **Gérard Rey**, transmise par M. Charles Camichel.

De nombreuses expériences faisant intervenir des impulsions haute ou moyenne tension nécessitent le déclenchement contrôlé de l'étincelle dans un éclateur. Les auteurs indiquent les moyens qu'il convient d'utiliser pour assurer à ce contrôle une précision élevée.

Le système employé le plus couramment pour amorcer un éclateur à un instant choisi consiste en l'utilisation d'une électrode auxiliaire placée dans l'intervalle d'éclatement et sur laquelle on applique une impulsion à front très raide et de valeur de crête élevée.

Les nombreuses expériences que nous avons effectuées nous ont montré que la précision du déclenchement était particulièrement affectée par la forme et la position de l'électrode auxiliaire d'une part, l'énergie et la raideur de front de l'impulsion haute tension d'autre part.

Les éléments relatifs à l'électrode auxiliaire ont pu être déterminés par une série d'essais systématiques qui nous ont permis d'aboutir à la meilleure disposition. L'électrode d'amorçage doit présenter des dimensions réduites vis-à-vis de celles des sphères des éclateurs, être placée au milieu de l'intervalle d'éclatement et, de plus, être portée au potentiel moitié de la tension totale appliquée aux bornes de l'éclateur (*fig.* 1).

Il y a lieu cependant de noter que les dimensions de l'électrode auxiliaire ne sauraient être réduites au-dessous d'une limite inférieure fixée par l'apparition d'effluves sur cette électrode en l'absence d'impulsion haute tension. La présence de ces effluves entraîne, en effet, une instabilité importante dans le déclenchement de l'éclateur.

Dans la réalisation particulière que nous avons effectuée les sphères de l'éclateur présentant un diamètre de 24 mm, et étant soumises à une différence de potentiel de 20 kV, nous avons été amenés à choisir une électrode auxiliaire d'amorçage présentant une forme cylindrique à bout arrondi de 2 mm de diamètre, pour un intervalle entre sphères de 13 mm. Les résistances R qui fixent le potentiel de cette électrode ont été prises égales à 300 MΩ.

Le problème le plus important et d'ailleurs le plus délicat réside cependant dans le mode de production et les caractéristiques de l'impulsion H. T. appliquée à l'électrode auxiliaire.

Le montage de la figure 2 représente le dispositif utilisé. L'impulsion H. T. est obtenue par la décharge brusque d'un condensateur C à travers un thyratron et le primaire d'un transformateur d'impulsions.

Le thyratron T joue simplement le rôle d'un interrupteur, son amorçage est assuré à l'aide d'un top appliqué sur sa grille. Les caractéristiques du

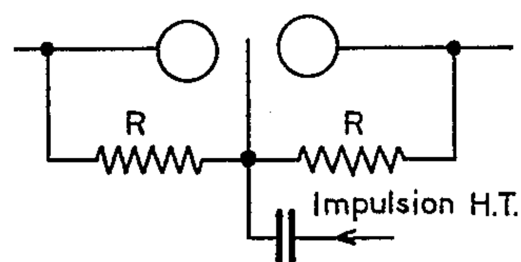
top de déclenchement sont les suivantes : amplitude, 50 V; largeur, 1 μs.

La décharge de la capacité C devant s'effectuer aussi brusquement que possible si l'on veut conserver à l'impulsion H. T. un temps de montée très faible, il est nécessaire de remplir les conditions suivantes :

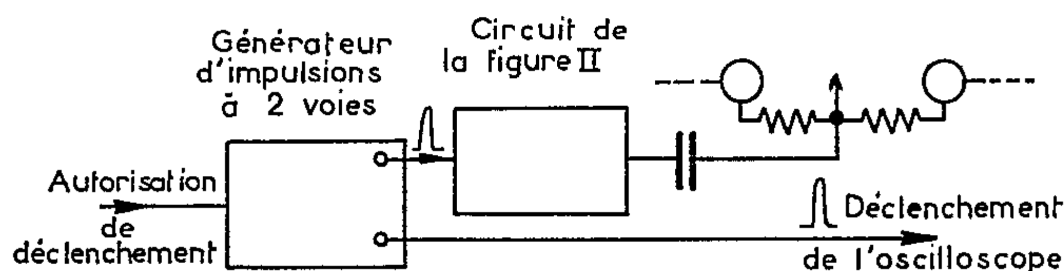
— d'une part, utiliser un thyratron présentant un temps d'ionisation très court et capable d'écouler un courant de décharge élevé;

— d'autre part, de diminuer au maximum la constante de temps du transformateur d'impulsions.

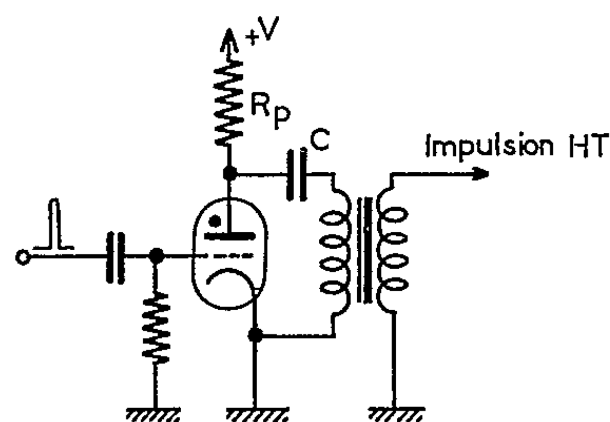
La première condition a pu être satisfaite par l'emploi d'un thyratron à hydrogène des types 3 C 45, 4 C 35 ou 5 C 22 suivant l'importance de



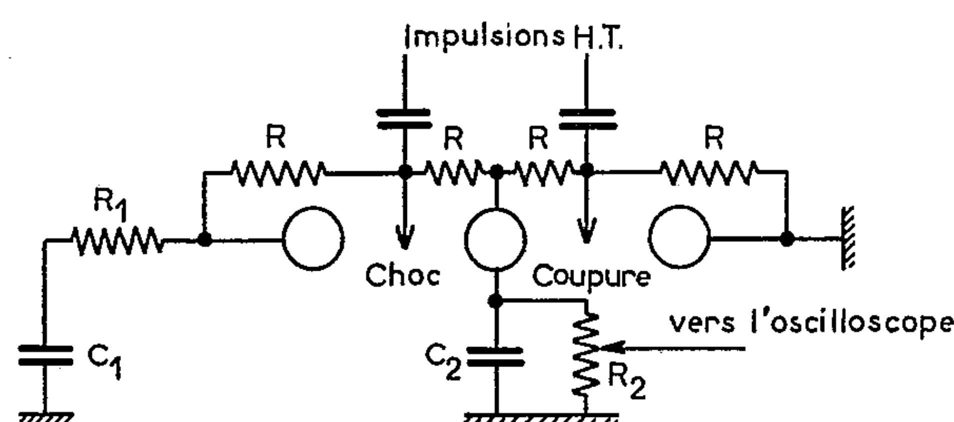
— Figure. 1 —



— Figure. 3 —



— Figure. 2 —



— Figure. 4 —

l'impulsion de courant à obtenir au primaire.

Si l'on tient compte, par ailleurs, que le temps de montée d'un transformateur croît en fonction de L_f et de C_0 (¹), on voit très simplement que la diminution de t_r implique le choix d'un transformateur présentant une inductance de fuites L_f et une capacité répartie C_0 aussi faibles que possible.

La diminution du nombre de spires des enroulements, le choix d'un rapport de transformation voisin de 10 et l'utilisation d'un circuit magnétique en ferroxcube 3 C nous ont permis d'obtenir d'excellents résultats.

Le montage complet nous a permis de produire des impulsions H. T. dont la durée de front est inférieure à 0,05 μs pour des valeurs de crête comprises entre 10 et 50 kV suivant le type de thyratron utilisé et la valeur de la tension d'alimentation V.

La stabilité de déclenchement de l'éclateur a été vérifiée à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 3.

Un simple interrupteur assure le déclenchement d'un générateur à deux voies (²) qui délivre deux impulsions basse tension à front raide décalables l'une par rapport à l'autre. L'un de ces tops déclenche le balayage d'un

oscillographe, l'autre convenablement retardé, le circuit de production de l'impulsion H. T. La tension prélevée sur une portion du circuit dans lequel est inséré l'éclateur (générateur de chocs par exemple) est appliquée, d'autre part, à l'oscilloscope.

Les essais effectués sur un générateur de chocs de 20 kV à haute tension asservie ([3]) ont montré que la stabilité de la disruption à travers l'éclateur par rapport au top de déclenchement de l'oscilloscope était de l'ordre de 0,05 μs.

De plus, la coupure de l'onde de choc (*fig.* 4) est assurée, dans les mêmes conditions, avec une stabilité de 0,1 μs l'instant précis de la coupure pouvant être choisi entre la valeur du temps de front et du demi-temps de queue, soit pour une onde normalisée, de 1 à 25 μs.

Un dispositif analogue a permis d'assurer le déclenchement contrôlé d'un générateur de chocs de 400 kV-1 kJ. La précision obtenue était de 0,1 μs, le thyratron utilisé étant un 5 C 22.

(*) Séance du 1er juin 1959.

([1]) J. H. Smith, *Electronic Engineering*, novembre 1957, p. 551.
([2]) R. Mezencev, *Mesures*, mars 1958.
([3]) J. Lagasse et R. Mezencev, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 918.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectrographie infrarouge à haute dispersion.* Note (*) de MM. **Yves Cornet**, **Claude Haeusler** et **Pierre Barchewitz**, transmise par M. Francis Perrin.

Description d'un spectrographe du type Czerny de résolvance expérimentale R = 65 000, destiné à fonctionner entre 1,2 et 3 μ. A ce spectrographe est associé un dispositif d'étalonnage utilisant un étalon Perot-Fabry.

Nous avons étudié les caractéristiques d'un spectrographe à réseau, du type Czerny, utilisant un réseau à 600 traits/mm dont les dimensions sont 200 × 130 mm et des miroirs de 150 cm de distance focale. Ce spectrographe est utilisable dans la région 1,2-3 μ, s'il est associé à un détecteur sélectif photorésistant au sulfure de plomb refroidi à la neige carbonique. La résolvance théorique R_0 et expérimentale R'_0 indiquée par le constructeur sont respectivement de 120 000 et 90 000. On sait que la relation

$$\Omega R'_0 \simeq \beta$$

définit l'angle solide correspondant à la fente en fonction de la hauteur angulaire β de celle-ci, et de la résolvance R'_0 limite, ce qui permet de calculer la largeur a que doivent avoir les fentes d'entrée et de sortie du spectrographe pour utiliser au mieux le pouvoir de résolution du réseau. On a

$$\alpha = \frac{a}{f} = \frac{1}{R'_0}.$$

On en déduit

$$a = \frac{1,7}{100} \text{ mm.}$$

Par suite des aberrations non négligeables et de la courbure des raies spectrales, il est inutile d'utiliser des fentes dont la largeur a est inférieure à 2,5/100 mm. On obtient ainsi une résolvance pratique R de l'ordre de 65 000 correspondant à un pouvoir séparateur de 0,09 cm^{-1} vers 6 000 cm^{-1}. Ce pouvoir séparateur a été vérifié expérimentalement en étudiant les largeurs des raies les plus fines observées dans le spectre à 1,7 μ de vibration-rotation de HCl correspondant à la transition vibrationnelle $v = 0 \to v = 2$.

En fait, la résolvance pratique R dépend également essentiellement du rapport s/b (signal/bruit) de l'ensemble détecteur, amplificateur et enregistreur. Dans le montage utilisé, les qualités de la cellule ne limitent pas le pouvoir de résolution si l'on opère dans les conditions expérimentales limites. Pour travailler dans des conditions plus confortables, il est nécessaire d'utiliser un montage du type S.I.S.A.M. imaginé par P. Connes.

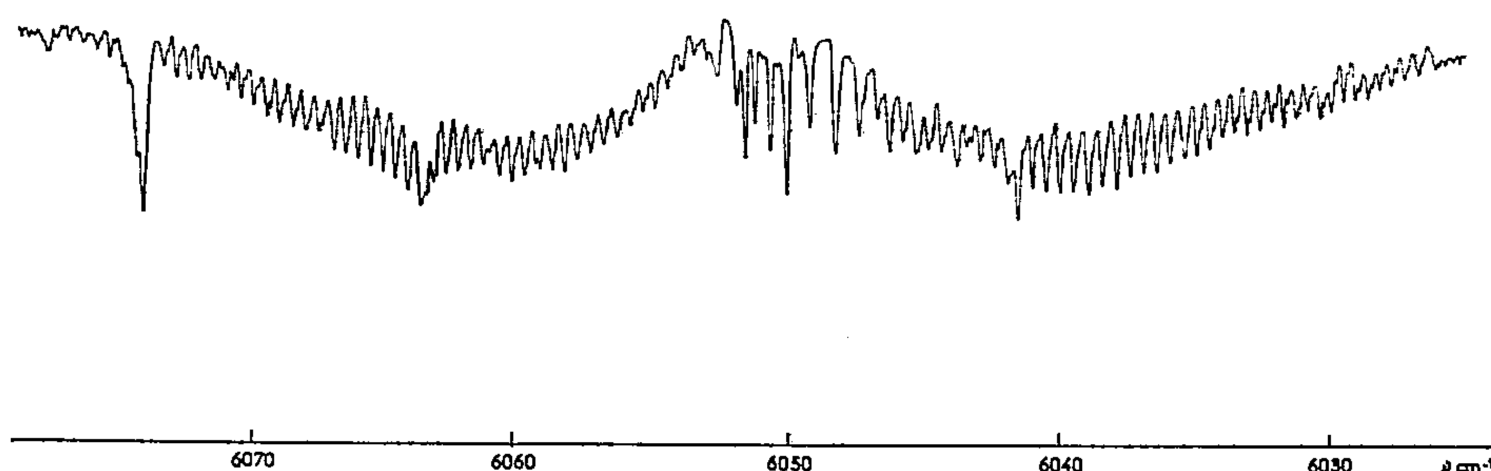
Nous donnons sur la figure un spectre de vibration-rotation de ICH_3 observé vers 6 050 cm^{-1}.

L'obtention d'un spectre de vibration-rotation sur lequel il est possible de distinguer des éléments spectraux distants de 0,09 cm^{-1} exige un étalonnage d'une précision supérieure à 0,09 cm^{-1}, par exemple 0,02 cm^{-1}.

Nous avons adopté une méthode d'étalonnage utilisant les franges à l'infini d'un étalon Perot-Fabry ([1]), ([2]). Le spectre cannelé est superposé, à l'aide d'un enregistreur double-plume, au spectre d'absorption. On introduit, dans le domaine spectral exploré, un repère absolu de longueurs d'onde en enregistrant une raie d'émission de lampe à vapeur métallique.

On enregistre ensuite simultanément un spectre de raies repères et le spectre cannelé donné par le Perot-Fabry. De cet enregistrement, on déduit avec précision la distance spectrale entre deux cannelures successives.

Cette méthode d'étalonnage nécessite d'utiliser l'étalon Perot-Fabry sous vide et calorifugé.



Afin d'éliminer toutes corrections dues à la dispersion de l'indice de réfraction de l'air, le spectrographe doit fonctionner dans le vide. Enfin il est nécessaire de s'assurer que le déroulement de l'enregistreur est uniforme et de veiller à ce que l'image sur la fente d'entrée de la source de raies d'émission coïncide avec l'image de la source continue pour éviter tout décalage en longueurs d'onde ([3]).

(*) Séance du 25 mai 1959.

([1]) DOUGLAS SCHARMA, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 3, mars 1953.

([2]) E. K. PLYLER, L. R. BLAINE et W. S. CONNOR, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, n° 2, février 1955, p. 102.

([3]) M. SERGENT, *Thèse*, Paris, 1959.

IONISATION DES GAZ. — *Ionisation spécifique primaire dans un mélange de vapeurs d'alcool et d'eau.* Note (*) de MM. **Rémy Van de Walle** et **Julien Verhaeghe**, transmise par M. Francis Perrin.

Récemment nous avons publié les résultats de nos mesures se rapportant à l'ionisation spécifique primaire (S) d'électrons dans les gaz H_2, He et O_2 ([1]) et nous avons souligné l'importance de certains effets secondaires dont il faut tenir compte dans le cas où la mesure de cette grandeur s'effectue à l'aide de la chambre de Wilson ([2]). Une interprétation quantitative exacte des résultats des mesures, ou des effets secondaires, ne peut se faire qu'après avoir apporté différentes corrections. Une des plus importantes est celle relative à l'ionisation directe de la vapeur contenue dans la chambre.

Dans les Notes déjà mentionnées, ces corrections ont été estimées à l'aide de données expérimentales.

Les expériences décrites ci-dessous ont pour but la détermination directe de la même correction.

Nous avons effectué des mesures de l'ionisation spécifique primaire d'électrons dans un mélange de vapeurs d'alcool éthylique et d'eau, dont la densité moléculaire correspondait à celle réalisée à la suite d'une expansion adiabatique dans le rapport 1,136 d'une même vapeur de pression de 51,3 mm Hg et à la température de 24,3°C. La pression de 51,3 mm Hg est celle de la vapeur saturée en équilibre, *avant l'expansion* avec le mélange liquide choisi à la température de 24,3°C.

Nous avons suivi essentiellement la méthode utilisée par W. J. Beekman ([3]) pour la détermination des ionisations spécifiques primaire et totale d'électrons dans le mélange de vapeurs d'alcool et d'eau. Cette méthode fut également appliquée par R. H. Frost et C. E. Nielsen ([4]) pour la détermination de l'ionisation spécifique totale dans un même mélange.

Elle consiste dans la détermination de S dans un gaz, à la même température T et pour deux pressions totales p_1 et p_2 assez différentes. Afin de faire la part relative de la vapeur dans l'expression de l'ionisation mesurée, aussi grande que possible, il est désirable d'utiliser un gaz à faible densité électronique.

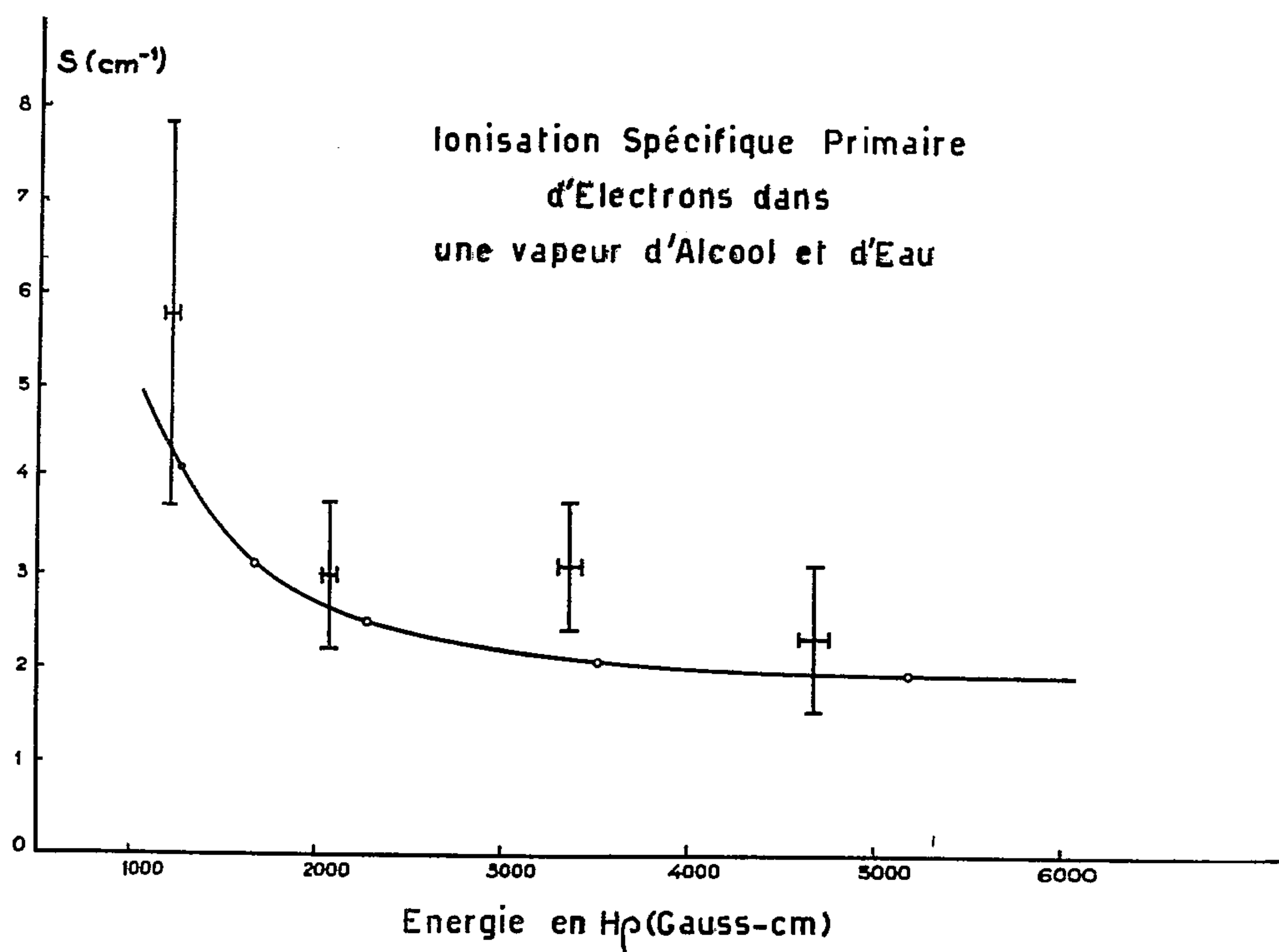
Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux deux mesures; appelons e le rapport d'expansion; S^{tot} l'ionisation spécifique primaire mesurée; S_d l'ionisation spécifique primaire dans la vapeur; $p - p_d$ la pression du gaz à la température T et p_d la pression de la vapeur saturée à la même température.

Si nous représentons par N_1 et N_2 le nombre de molécules par centimètre cube dans un gaz à la température T, respectivement pour les pres-

sions $p_1 - p_d$ et $p_2 - p_d$, on peut montrer que

$$S_{1,d} = \frac{\frac{e_2}{e_1}\frac{N_1}{N_2} S_2^{tot} - S_1^{tot}}{\frac{N_1}{N_2} - 1}.$$

Cette formule permet de déduire l'ionisation spécifique primaire du mélange de vapeurs à partir de deux grandeurs mesurées S_1^{tot}, S_2^{tot}, et d'un certain nombre de paramètres connus.



Nous avons effectué des mesures dans l'hydrogène à la température de 24°,3 C et à des pressions totales de 772 et 409 mm Hg avant l'expansion. Le nombre total de trajectoires examinées était de 90.

Les résultats, accompagnés de leurs erreurs moyennes tels qu'ils résultent de la distribution des points expérimentaux, sont présentés dans la figure.

Sur celle-ci nous avons porté les valeurs théoriques calculées d'après la formule de Bethe-Møller. On remarquera un accord satisfaisant.

En opérant ainsi nous pouvons maintenant préciser que les écarts signalés dans notre Note précédente sont respectivement de 80 % pour l'hélium et de 35 % pour l'hydrogène; les conclusions et les interprétations formulées restent d'ailleurs qualitativement valables.

Frost et Nielsen ont déjà attiré l'attention sur l'inexactitude des résultats de Beekman. Ces auteurs, ayant mesuré l'ionisation spécifique totale ont obtenu une valeur différente de celle de Beekman d'un facteur de 2,5 environ. De la même manière nous avons constaté que nos résultats, se rapportant cette fois-ci à l'ionisation spécifique primaire, sont environ deux fois moins grands que ceux de la mesure correspondante de Beekman.

Après réduction à des conditions équivalentes, nous remarquons d'autre part que nos résultats diffèrent de ceux de Frost et Nielsen par un facteur 2, ce qui représente d'ailleurs le rapport normal entre les ionisations spécifiques totale et primaire.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) J. Allewaert, R. Van de Walle et J. Verhaeghe, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1611.

(2) R. Van de Walle et J. Verhaeghe, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1721.

(3) W. J. Beekman, *Physica*, 12, n° 8, 1946, p. 534.

(4) R. H. Frost et C. E. Nielsen, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 864.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le pouvoir séparateur d'un spectrographe utilisant un champ magnétique à r H constant.* Note (*) de M. **Claude Bastard**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'utilisation d'un champ magnétique de révolution à plan de symétrie tel que le produit rH soit constant (r étant la distance d'un point du plan de symétrie à l'axe de révolution et H l'intensité du champ en ce point) permet de réaliser un spectrographe d'un type nouveau ([1]).

Les trajectoires dans le plan de symétrie correspondant à un angle de tir perpendiculaire à l'axe de révolution du champ sont des trajectoires

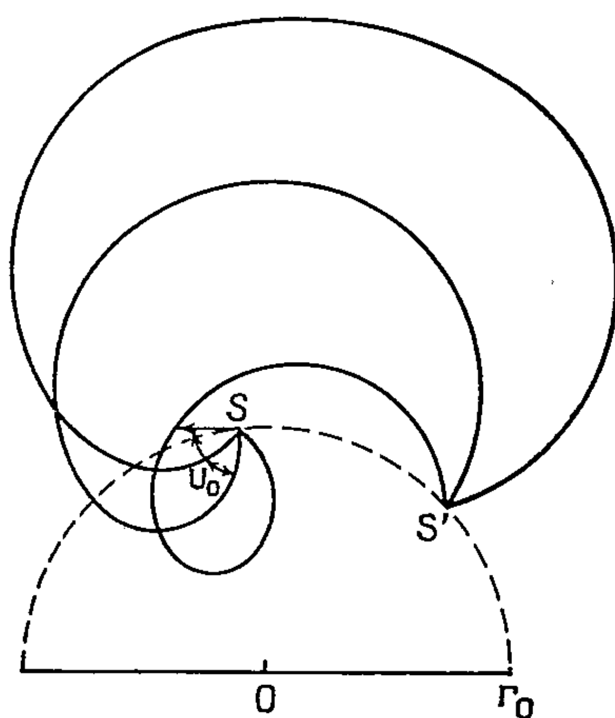


Fig. 1.

du type « trochoïdal » ([2]) (*fig.* 1). On montre que la focalisation radiale est parfaite, la précession ayant la valeur

$$\delta = 2\pi\left(1 - \frac{k}{(k^2-1)^{\frac{1}{2}}}\right) \qquad \text{en posant} \quad k = \frac{r_0 H_0}{\rho H}$$

(ρH est l'impulsion des particules, r_0 la distance de la source à l'axe de révolution et H_0 l'intensité du champ dans le plan de symétrie à la distance r_0 de cet axe).

Des considérations d'ordre pratique (production du champ magnétique en r^{-1}, obtention du vide dans un grand volume) conduisent à donner à k la valeur 2,04, à r_0 la valeur 20 cm et à prendre une direction moyenne de tir perpendiculaire au cercle $r = r_0$, l'angle de tir maximum étant de 45° de part et d'autre de cette direction.

L'étude des trajectoires gauches effectuées à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 650 permet de déterminer la forme de l'image d'une source ponctuelle (*fig.* 2). On a porté en abscisse la valeur de la précession δ (variable avec l'angle θ_0 que fait la vitesse initiale avec le plan de symétrie) et

en ordonnée la cote Z des points d'impact des trajectoires sur le cylindre $r = r_0$.

Le faisceau des particules β est détecté par un compteur dont la fenêtre a 6 cm de longueur de manière à recevoir la totalité des particules correspondant à des angles de tir de 45° de part et d'autre de la direction moyenne de tir. La largeur a de la fenêtre est variable, le pouvoir séparateur du spectrographe dépendant de celle-ci

pour $\Delta\delta = 30'$: $a = 1,7$ mm; pour $\Delta\delta = 1°30'$: $a = 5,2$ mm;
» $\Delta\delta = 1°$: $a = 3,5$ mm; » $\Delta\delta = 2°$: $a = 8$ mm.

Un arrêtoir circulaire placé entre la source et le détecteur permet d'arrêter les particules dont l'impulsion correspond à une précession

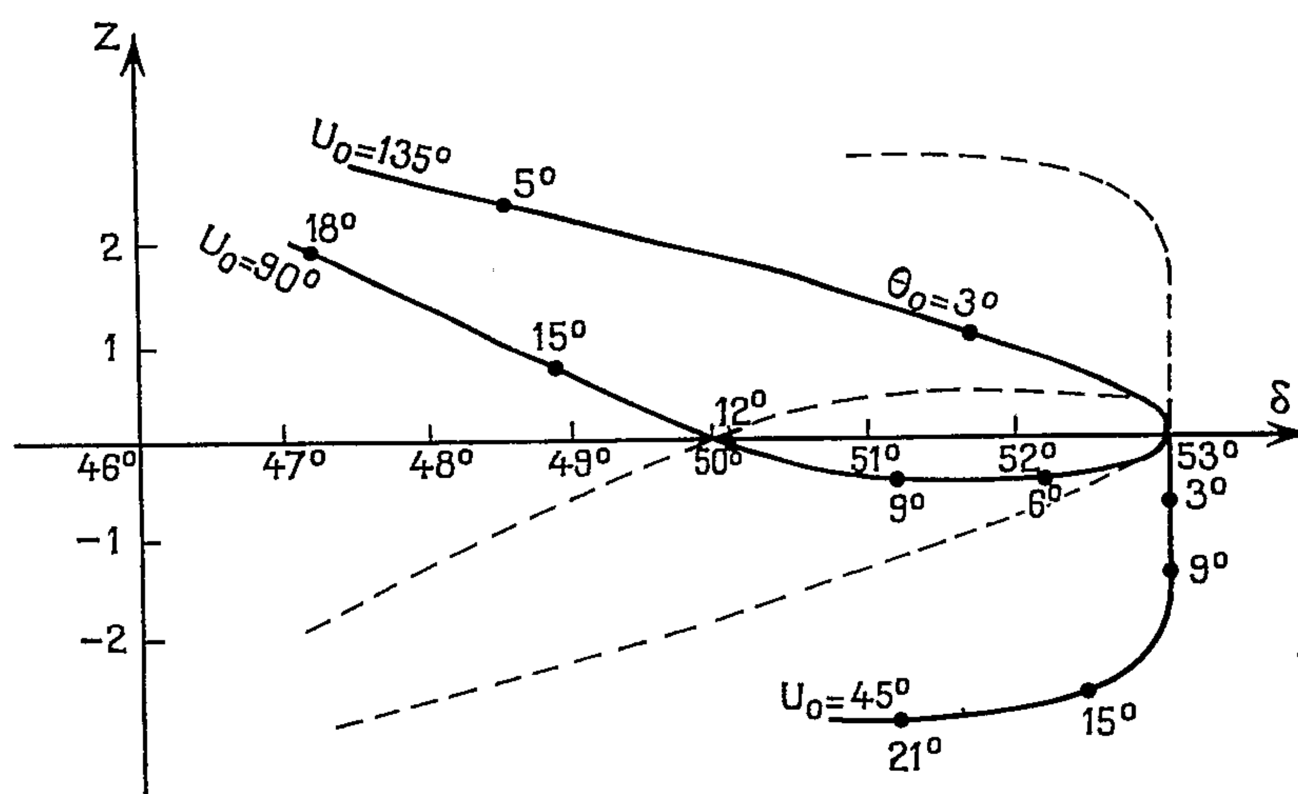


Fig. 2.

multiple de celle correspondant à $k = 2,04$, soit 53°. Les trajectoires dont l'angle de départ s'écarte de plus de 45° de la direction moyenne de tir ou dont l'angle θ_0 est supérieur aux valeurs permises par la largeur de la fenêtre du compteur, sont arrêtées par un diaphragme central situé dans le plan méridien $\varphi = 6°6'$ passant par le maximum de la trajectoire correspondant à la direction de tir moyenne et $\theta_0 = 0$. La figure 3 donne la forme des diaphragmes pour les différentes largeurs de fenêtre considérées plus haut.

Le pouvoir dispersif du spectrographe est donné par la formule

$$\gamma = \frac{2\pi k}{(k^2-1)^{\frac{3}{2}}} \frac{r_0}{\rho H} \quad \text{avec} \quad \rho H = \frac{mv_0}{e} \quad \text{pour} \quad k = 2,04, \quad \gamma = \frac{45,5}{\rho H}.$$

Le pouvoir séparateur peut être déterminé par le rapport

$$2\frac{\Delta k}{k} = \frac{2(k^2-1)^{\frac{3}{2}}}{2\pi k}\Delta\delta = 0,44\,\Delta\delta,$$

le facteur 2 provenant du fait que l'appareil peut détecter des particules correspondant à une variation de la précession égale à $2\Delta\delta$.

La luminosité est donnée par la formule

$$\Pi = 2\int_{\frac{\pi}{4}}^{\frac{3\pi}{4}} dU_0 \int_0^{\theta_{0m}} \cos\theta_0\, d\theta_0,$$

θ_{0m} étant la valeur maximum de θ_0 permise par les diaphragmes. La courbe

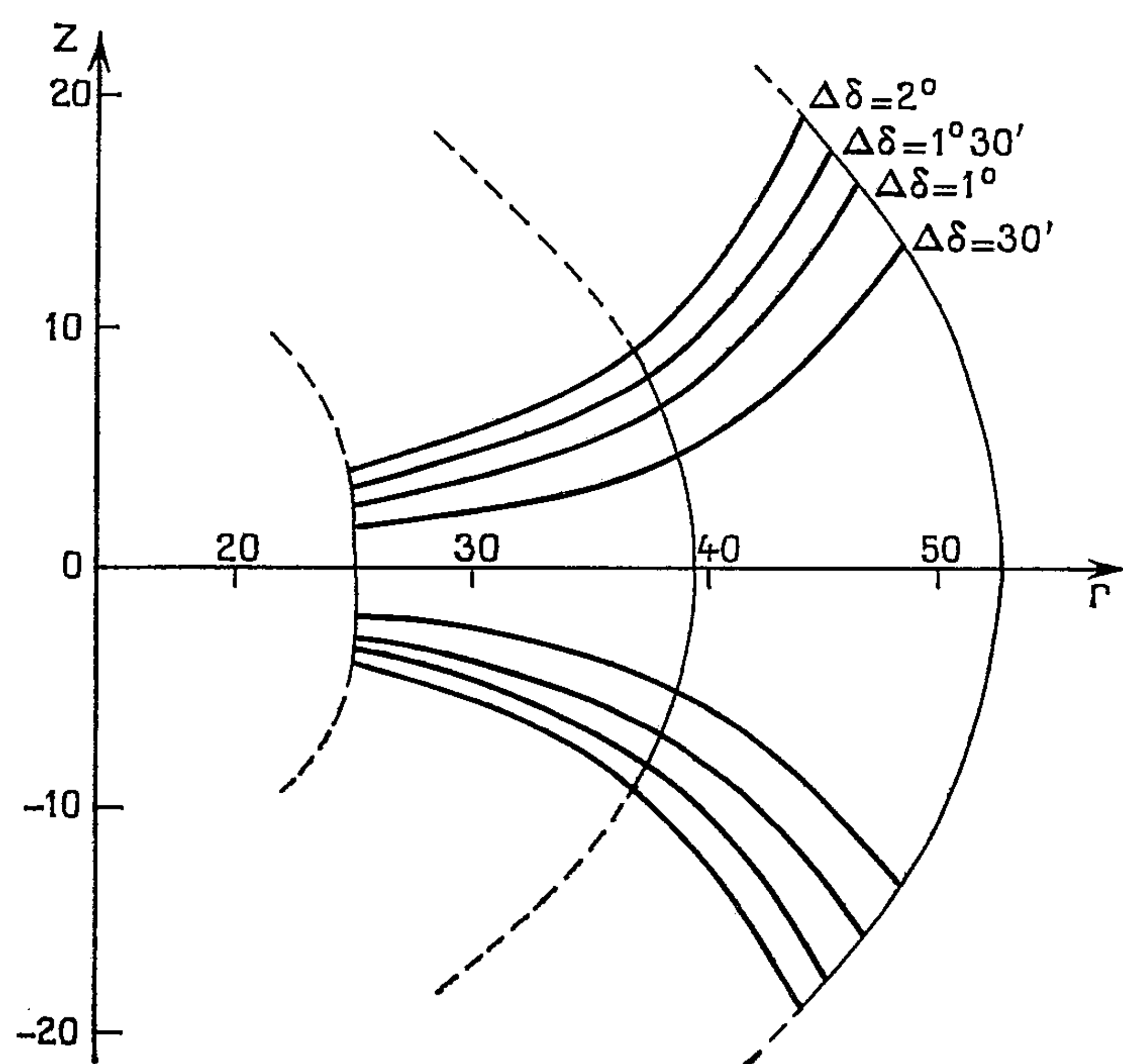


Fig. 3.

reliant θ_{0m} et U_0 se compose pratiquement de deux droites, l'intégration de Π donne

pour $a = 1,7$ mm : $\frac{\Pi}{4\pi} = 2,9\,\%$; pour $a = 5,2$ mm : $\frac{\Pi}{4\pi} = 4,2\,\%$;

» $a = 3,5$ mm : $\frac{\Pi}{4\pi} = 3,6\,\%$; » $a = 8$ mm : $\frac{\Pi}{4\pi} = 4,8\,\%$.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) J. Lafougrière, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 137.

(2) J. Thibaud, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 447, 915 et 1629.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption du protactinium penta- et tétravalent en solution aqueuse.* Note de MM. **Robert Guillaumont, Roland Muxart, Georges Bouissières** et **Moïse Haïssinsky**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré les spectres d'absorption de Pa^{V} dans le visible et dans l'ultra-violet en solution perchlorique, sulfurique et chlorhydrique et de Pa^{IV} dans les deux derniers milieux. L'effet de l'acidité et l'évolution des spectres avec l'âge des solutions ont été examinés.

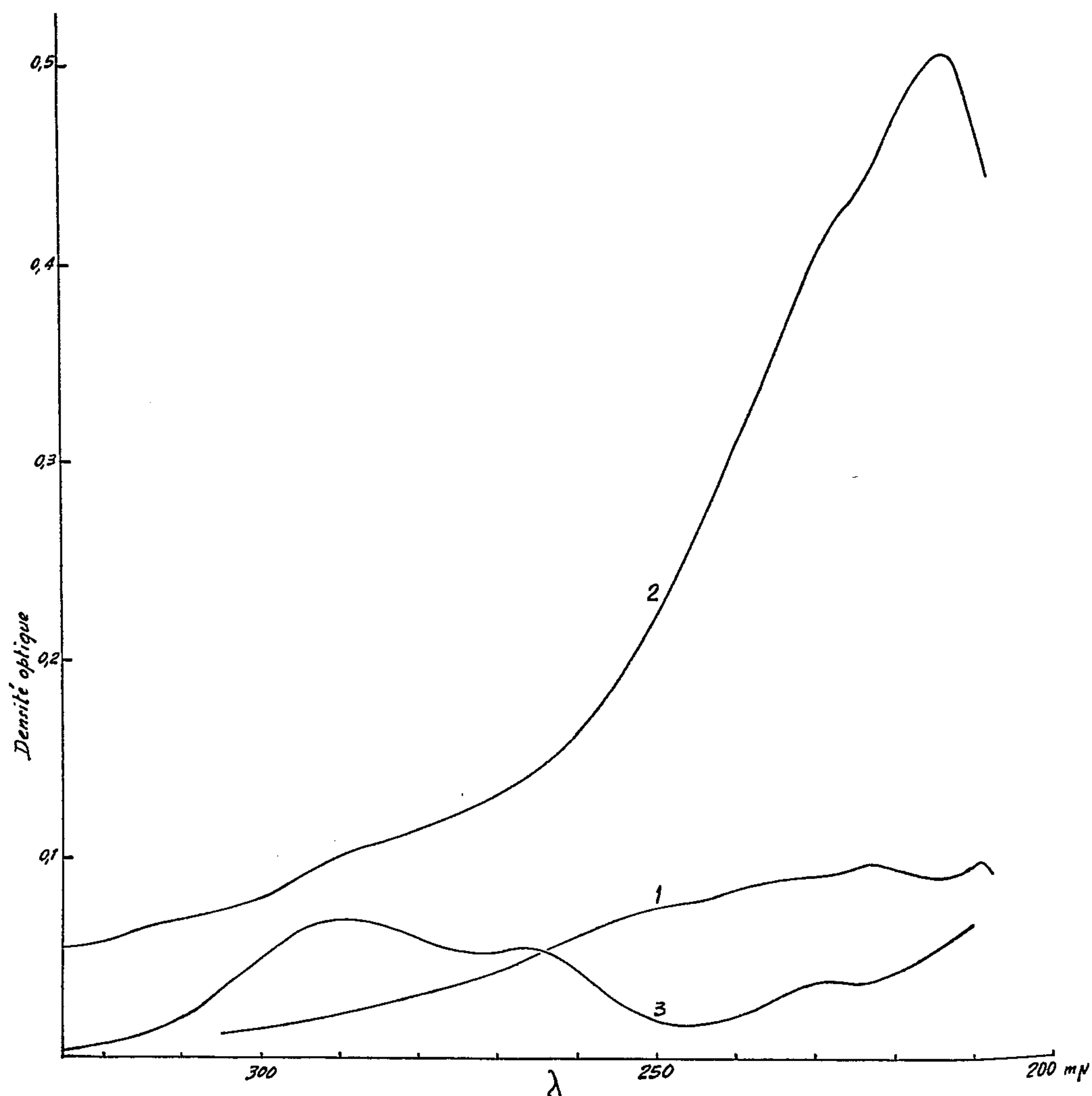
Les spectres d'absorption du protactinium en divers milieux aqueux ont été mesurés par plusieurs auteurs (1) à (5). Les résultats obtenus sont incomplets et ne sont pas toujours concordants. Nous nous sommes donc proposés de reprendre ces études et d'examiner systématiquement l'influence sur les spectres de Pa^{V} et Pa^{IV}, de la nature et de la concentration de l'acide ainsi que leur évolution avec l'âge des solutions. Nous avons effectué les mesures sur les solutions perchloriques, sulfuriques et chlorhydriques, mais nous décrirons ici surtout les observations essentielles sur les deux premiers milieux. Tout récemment, en effet, Brown, Smith et Wilkins ont publié (5) les spectres du protactinium en solution chlorhydrique, qui sont en bon accord avec nos résultats pour la valence IV et en diffèrent en certains points pour Pa^{V}. Nous y reviendrons ailleurs.

Les solutions de Pa^{V} ont été préparées à partir du fluorure qu'on transformait en sulfate, puis en hydroxyde. On dissolvait celui-ci dans l'acide voulu. Les solutions de Pa^{IV} ont été obtenues par réduction sur amalgame de zinc solide (6) dans une atmosphère d'hydrogène à l'aide d'un dispositif permettant de faire écouler, à l'abri de l'air, la solution réduite directement dans la cellule spectrophotométrique. Les mesures des spectres ont été effectuées avec un spectrophotomètre Jobin et Yvon.

Pa^{V} *en solution perchlorique.* — La concentration de l'acide a varié de 2,36 à 11,8 M. La concentration du protactinium était comprise entre 0,4 et $0,9 \cdot 10^{-5}$ M, sauf dans $HClO_4$ 11,8 M où elle était de $3 \cdot 10^{-5}$ M. Dans toutes les solutions, sauf dans la moins acide (2,3 M), nous avons observé un pic de faible intensité à 210 mμ (courbe 1 de la figure) qui est la limite de détection possible de l'appareil du côté des courtes longueurs d'onde. Ce pic disparaît au bout de 8 à 10 jours. Dans l'acide chlorhydrique ce même maximum se déplace avec l'acidité de 210 à 216 mμ et ne disparaît pas même après 30 ou 60 jours. Elson rapporte l'existence d'un pic à 208 mμ dans $HClO_4$ 1 M (1).

On observe de plus à toutes les acidités une large bande entre 220 et 250 mμ. Son intensité n'évolue pas ou évolue peu avec le temps du moins jusqu'à 30 jours environ. On discerne sur cette bande une « structure » avec de petits maxima à 225, 236 et 252 mμ environ. Elson signale un pic à 235 mμ et ne mentionne pas cette bande.

Pa^V *en solution sulfurique.* — La concentration de l'acide a varié de 0,7 à 18 M. Dans les solutions d'acidité inférieure ou égale à 6,5 M, la concentration du protactinium était 4.10^{-5} M environ et deux fois plus faible dans H_2SO_4 9 M et 18 M. Dans les spectres obtenus avec ces solutions on décèle :



1° Un pic situé à 213 mμ dans les solutions moins acides (0,7-4 M) (courbe 2) qui se déplace à 217,5 mμ dans H_2SO_4 6,5 M. Il semble qu'il se décompose dans les solutions très acides (9 et 18 M) en deux composantes à 212,5 et à 220 mμ environ. Son intensité diminue d'abord avec l'augmentation de l'acidité, puis remonte entre 2,65 et 4 M. Nous avons constaté la même allure pour le même pic en solution chlorhydrique. L'intensité fluctue appréciablement avec le temps (sauf en solution 4 M) sans que nous puissions actuellement en préciser les variations exactes. Des mesures

préliminaires indiquaient que la loi de Beer n'est pas valable pour l'absorption à ce maximum.

2° Un épaulement à 227,5 mμ à toutes les acidités jusqu'à 9 M.

3° Un plateau entre 280 et 295 mμ dans les solutions peu acides (0,7 à 2,6 M). Il évolue ensuite avec l'acidité en se transformant en une bande de faible intensité et dont le maximum, en solution 4 M, est situé à 285 mμ. D'après Elson ([1]) le maximum se trouverait à 298 mμ et un autre maximum apparaîtrait, en solution 15 à 16 M, à 323 mμ que nos mesures n'ont pas décelé.

Pa^{IV} *en solution sulfurique.* — L'acidité des solutions a varié entre 1,4 et 6,6 M. Sa variation au cours de la réduction est peu importante et l'on peut la négliger. La concentration en Pa^{IV} était de $4,5.10^{-5}$ M sauf pour la solution 6,6 M où elle était de $1,3.10^{-5}$ M. D'après la disparition du spectre de Pa^{V} nous estimons qu'après 6 h de réduction celle-ci est supérieure à 95 %.

Le spectre des solutions 1,4 à 4 M contient (courbe 3) deux maxima à 265 et 287,5 mμ qui sont déplacés pour la solution la plus acide (6,6 M) respectivement à 267,5 et 290 mμ. Dans les mêmes conditions un épaulement à 232,5 se déplace en sens opposé à 227,5 mμ. On notera dans la figure que l'intensité du spectre de Pa^{IV} est plus faible que celle de Pa^{V} mais que les bandes sont plus larges. En milieu chlorhydrique ces bandes sont situées à 282,5, 259 et 227,5 mμ. Notons que seul Elson a décrit très brièvement le spectre de Pa^{IV} en solution sulfurique et que celui-ci est assez différent et semble moins précis que le nôtre.

D'après l'évolution des spectres avec le temps, la vitesse de réoxydation de Pa^{IV} en Pa^{V} en cellule non hermétiquement bouchée diminue avec l'augmentation de l'acidité. Ceci est une conséquence de la stabilisation de Pa^{IV} par formation de complexes anioniques. Après la réoxydation, la densité optique du maximum à 213 mμ de Pa^{V} reprend la valeur correspondant à la concentration totale du radioélément.

(1) R. E. Elson, *Actinide Elements*, Seaborg et Katz, New-York, 1954.
(2) Q. Van Winkle et E. R. Jones, cités en référence (1).
(3) S. Fried et J. C. Hindman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4863.
(4) A. T. Casey et A. G. Maddock, *J. inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1959, p. 58.
(5) D. Brown, A. J. Smith et R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc. London*, 1959, p. 1463.
(6) M. Haïssinsky et G. Bouissières, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 557.

CATALYSE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'oléfines bicycliques sur un catalyseur silicophosphorique.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Michel Blanchard**, transmise par M. Paul Pascal.

Les bicyclo-(2.2.2) octène-2, méthylène-2-bicyclo-(1.2.2) heptane, et méthyl-2-bicyclo-(1.2.2) heptène-5, soumis à 250° en phase vapeur à un catalyseur acide solide (silicophosphorique) s'isomérisent en des mélanges qualitativement identiques d'oléfines bicycliques dont le constituant principal est le bicyclo-(0.3.3) octène.

Le *bicyclo*-(2.2.2) *octène*-2 (I) a été préparé par synthèse diénique (éthylène et cyclohexadiène) selon [1]. Rdt 58 %.

Constantes : F 110-111°; É 128-132°.

Ce carbure vaporisé à 250° sur le catalyseur silicophosphorique [2] conduit, sans dégagement gazeux, à 54 % d'isomères et 46 % de polymères.

Le mélange d'isomères a été analysé par distillation (colonne Podbielniak Minical) et chromatographie en phase vapeur (Perkin-Elmer) sur colonne de nitrate d'argent-diéthylèneglycol.

Il contient environ 65 % d'un hydrocarbure X, à côté de petites quantités de (I) non transformé, et d'une fraction Y non identifiée.

L'expérience répétée sur le même catalyseur, mais à une vitesse de passage plus grande, ou sur un catalyseur moins actif à la même vitesse, donne un mélange d'isomères contenant, avec X, une importante proportion (10 à 50 %) de bicyclo-(1.2.3) octène-2 (II).

Ce dernier carbure a été identifié par synthèse à partir du bromo-2-bicyclo-(1.2.3) octane préparé selon [3]. On traite ce bromure par la quinoléine, et le produit a les constantes : F 48-51°; É 130-132° [4].

Le *méthylène*-2-*bicyclo*-(1.2.2) *heptane* (III) a été obtenu par pyrolyse de l'acétate du méthylol-2-bicyclo-(1.2.2) heptane à 500° avec un rendement de 60 %. Cet alcool résulte de l'hydrogénation complète de l'aldéhyde insaturée fabriquée par synthèse diénique entre le cyclopentadiène et l'acroléine, selon [5].

Constantes : É 123-123°,5; n_D^{20} 1,4720.

A 230° sur le catalyseur silicophosphorique, ce carbure est fortement polymérisé (65 %) et isomérisé (35 %). Le mélange d'isomères renferme, à côté de (III) non converti (75 %), une proportion importante de X (20 %) et un peu de (I).

Le *méthyl*-2-*bicyclo*-(1.2.2) *heptène*-5 (IV) s'obtient par réduction de Wolf-Kishner de l'aldéhyde précédemment utilisée pour la synthèse de (III), selon la technique de Huang-Minlon [5], [6], avec un rendement de 85-90 %.

Constantes : É 115°; n_D^{20} 1,4600.

A 230° dans les mêmes conditions, on obtient 43 % d'isomères et 57 % de polymères. Le mélange d'isomères ne renferme plus de carbures de départ (IV), mais une proportion importante de X (50 %), de (III) ou de Y (40 %), à côté d'un peu de (I).

Propriétés de l'hydrocarbure X. — Cet hydrocarbure a été séparé par distillation jusqu'à une pureté de 95 %, l'impureté principale étant (I), qui a un point d'ébullition très voisin.

Constantes : É 134-135°; n_D^{20} 1,4730.

Spectre Raman : 897, 929, 1102, 1167, 1442, 1617 cm^{-1}.

Spectre infrarouge (région des C=C) : 1622, 1646.

L'hydrogénation de X à froid sur platine d'Adams en solution acétique absorbe la quantité théorique d'hydrogène pour C_8H_{12} avec une liaison C=C. Le carbure saturé obtenu n'est pas déshydrogéné ni modifié par passage à 300° sur un catalyseur de déshydrogénation au platine.

La pyrolyse de X sur un remplissage de Pyrex à 480° le laisse inaltéré.

Identification. — Nous avons été conduits à penser que X était un bicyclo-(o.3.3) octène. Ces carbures n'étant pas décrits, nous avons fait la synthèse du bicyclo-(o.3.3) octane selon [7], [8], et obtenu un carbure dont nous avons vérifié la pureté par chromatographie (V).

Ce carbure (V) s'est révélé identique au carbure X hydrogéné, comme le montre le tableau suivant :

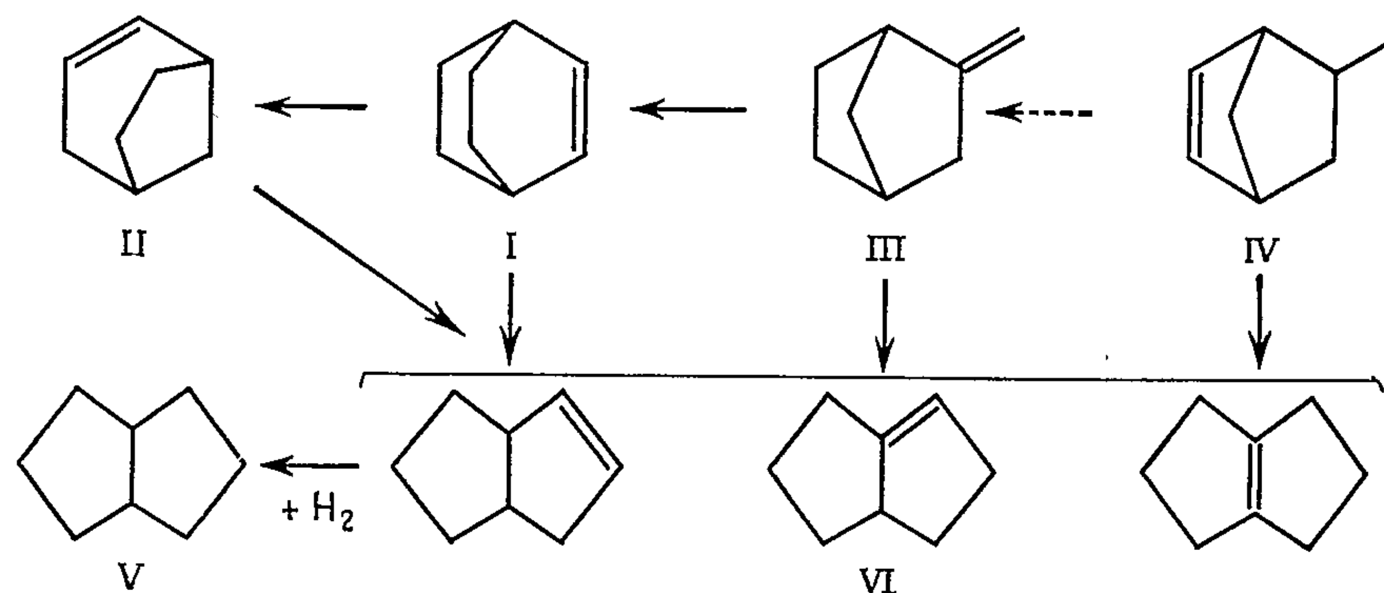
Spectres infrarouges (Perkin-Elmer).

	X hydrogéné.		(V) cis-bicyclo-(0.3.3) octane.	
É	136-137°.		136°.	
n_D^{20}	1,4600.		1,4625.	
	(cm^{-1}).	D.	(cm^{-1}).	D.
	2 850	1	2 850	1
	–	–	1 740	0,07
	1 450	1,2	1 450	1,4
	1 370	0,15	–	–
	1 325	0,30	1 325	0,35
	1 308	0,28	1 308	0,29
	1 290	0,28	1 290	0,28
	1 275	0,18	1 275	0,20
	1 230	0,30	1 230	0,35
	1 185	0,13	1 185	0,15
	1 160	0,13	1 165	0,13
	1 032	0,11	1 032	0,10
	1 004	0,20	1 004	0,18
	910	0,35	910	0,28

D, densités optiques.

X hydrogéné étant le bicyclo-(o.3.3) octane, il en résulte que X est un bicyclo-(o.3.3) octène-x (VI).

Nous concluons de ce qui précède que les oléfines isomères bicycliques en C_8H_{12} de la série du bicyclo-(2.2.2) octane (I), bicyclo-(1.2.3) octane (II) bicyclo-(1.2.2) heptane (III et IV), donnent toutes vers 250° le même bicyclo-(0.3.3) octène (VI).



Ce squelette est donc le plus stable dans les conditions de travail ici étudiées.

Les détails expérimentaux, la position de la double liaison dans X, et l'interprétation théorique de ces réactions dans la théorie du carbonium, feront l'objet d'un Mémoire plus détaillé.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) WALBORSKY et LONCRINI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5396.
(2) GERMAIN et BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1000.
(3) VON DOERING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1514.
(4) ALDER, KRIEGER et WEISS, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 144.
(5) ZELINSKI, KAZANSKI et PLATE, *Ber.*, 66, 1933, p. 1415; DIELS et ALDER, *Ann. Chem.*, 470, 1929, p. 62.
(6) MAUREL, Communication privée.
(7) BARRETT et LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 611.
(8) GRANGER et NAU-NAU, *Bull. Soc. Chim.*, 531, 1958, p. 1441.

(*Service de Chimie générale et organique, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Corrélation entre la direction de la déformation préalable et la réapparition des accidents à la limite élastique dans les courbes de traction des fers vieillis après déformation.* Note (*) de Mme **Régina Pankowski-Fern** et M. **Georges A. Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le crochet et le palier à la limite élastique (« yield point ») dans les courbes de traction de fers et aciers doux non écrouis, disparaissent après l'écrouissage mais réapparaissent après un vieillissement ultérieur, naturel

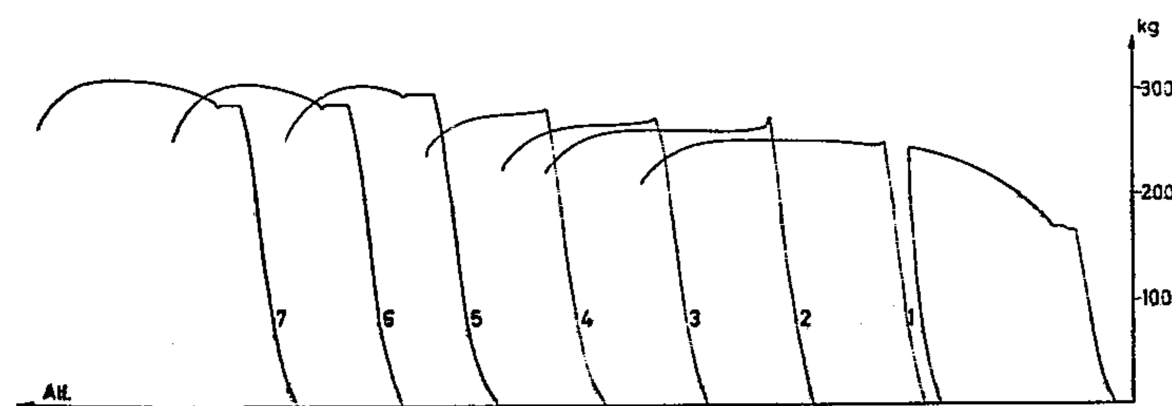


Fig. 1. — Courbes de traction (éprouvettes normalisées) avec une interruption après un allongement de 13 %, telles qu'elles apparaissent sur le diapositif enregistreur de la machine. La seconde traction est reprise immédiatement après la décharge (1); 1/2 h après (2); 1 h après (3); 4 h 1/2 après (4); 24 h après (5); 4 jours après (6); 9 jours après (7).

La courbe correspondant à l'allongement initial de 13 % n'est représentée que pour la première éprouvette, elle est identique pour les autres.

ou artificiel ([1]), ([2]), ([3]). Néanmoins les articles de Polakowski ([4]) et de Mme Tipper ([5]) donnent des exemples de la dépendance entre ce phénomène et le genre de déformation préalable.

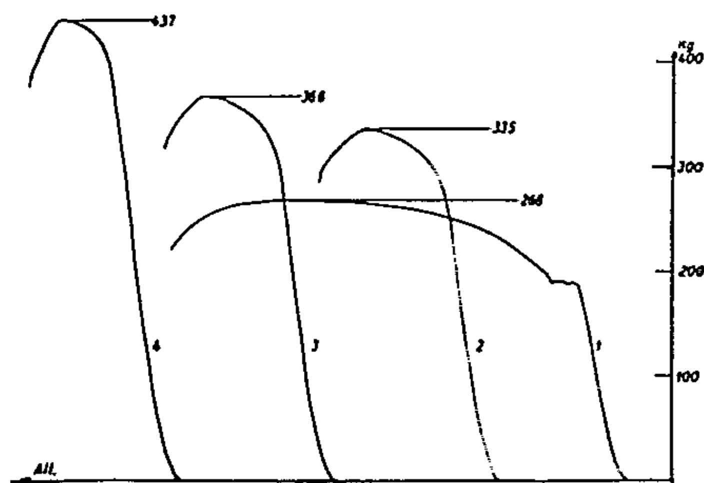


Fig. 2.

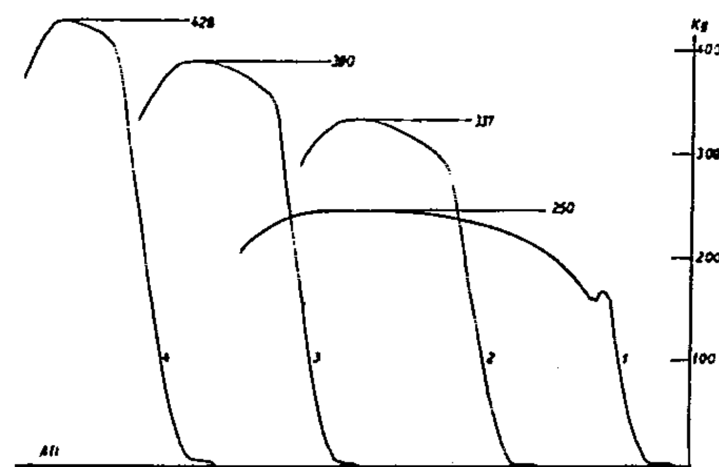


Fig. 3.

Fig. 2. — Courbes de traction des éprouvettes élaborées dans des barres préalablement comprimées de 0 % (1); 5 % environ (2); 10 % (3); 15 % (4).

Fig. 3. — Courbes de traction des éprouvettes élaborées dans des barres préalablement comprimées de 0 % (1); 5 % (2); 10 % (3); 15 % (4) et vieillies 48 h à 180° C avant la traction.

Une série d'expériences que nous avons effectuées sur le fer puddlé confirment cette dépendance.

Les figures 1 à 5 représentent les courbes de traction que nous avons enregistrées avec des éprouvettes ayant subi préalablement divers traitements mécaniques ou thermiques indiqués aux légendes.

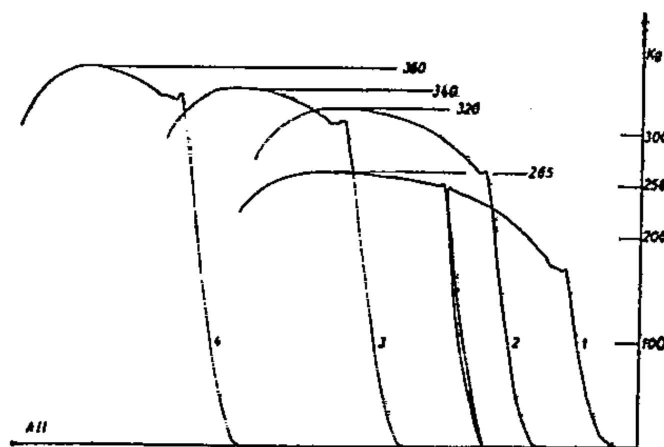


Fig. 4.

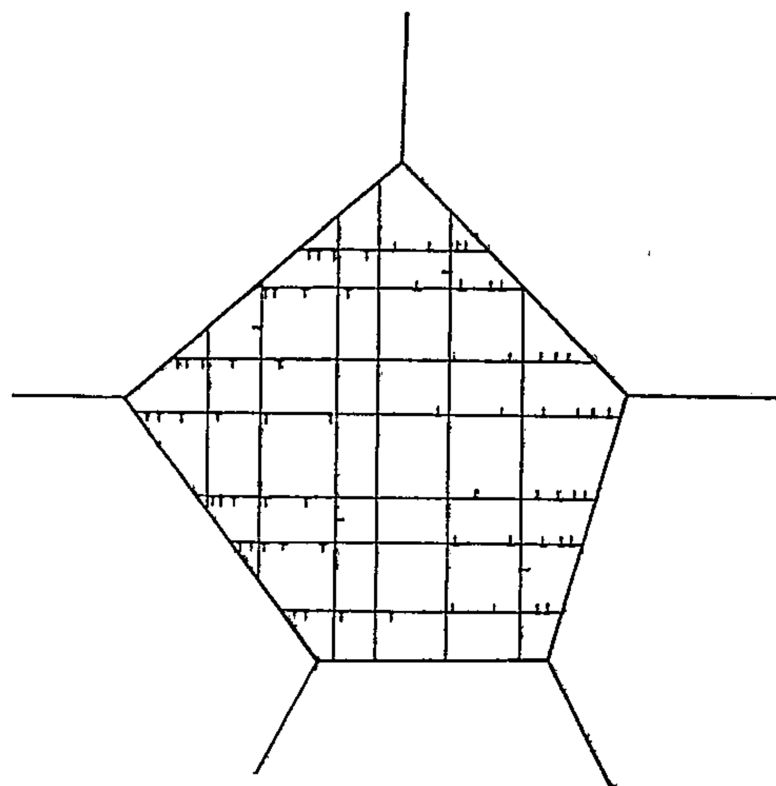


Fig. 6.

Fig. 4. — Courbes de traction des éprouvettes élaborées dans des barres allongées préalablement de 0 % (1); 5 % (2); 10 % (3) 15 % (4).

Fig. 6. — Schéma d'un grain après la « déformation préalable ».
Les lignes horizontales représentent les plans réticulaires qui ont déjà glissé.
Les lignes verticales, les plans de glissement possibles qui n'ont pas encore agi.

On remarque que les éprouvettes élaborées dans un métal comprimé ne donnent jamais lieu à la formation d'un crochet ou d'un palier à la limite élastique, même après un traitement aussi long que 48 h à une tempé-

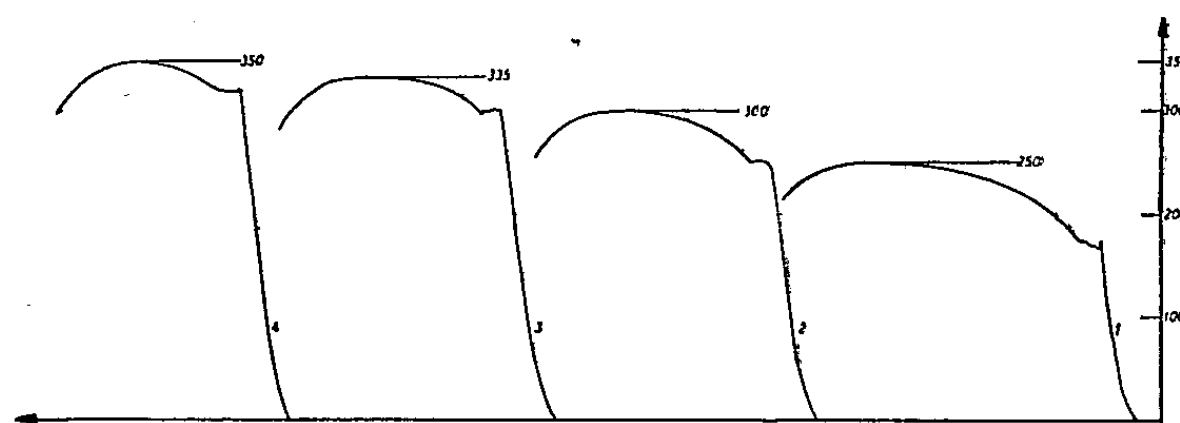


Fig. 5. — Courbes de traction des éprouvettes élaborées dans des barres allongées préalablement de 0 % (1); 5 % (2); 10 % (3); 15 % (4) et vieillies une demi-heure à 250° C.

rature relativement élevée de 180° (*fig.* 2 et 3). Par contre, les éprouvettes préalablement déformées par traction retrouvent leur palier bien marqué après 24 h de séjour à la température ambiante (*fig.* 1).

En comparant nos résultats avec ceux de Polakowski et ceux de Mme Tipper on en conclut que le crochet et le palier ne réapparaissent que dans le cas où l'essai final confère au métal une déformation de même sens que la déformation préalable. Polakowski obtient, entre autres, des crochets à la limite élastique dans l'essai de compression sur une éprouvette qui a été d'abord comprimée et vieillie. Sur une éprouvette qui a été préalablement déformée par étirage il n'obtient aucun crochet.

Tenant compte des résultats de Mme Tipper d'une part, résultats dont elle ne donne aucune interprétation, et de nos propres résultats, d'autre part, l'interprétation suggérée par Polakowski ne nous paraît pas pouvoir être retenue.

L'interprétation que nous proposons est la suivante :

Chaque cristal cubique centré possède 48 systèmes de glissement possibles : plans (110), (112) et (123) et directions [111]. Dans chacun de ces systèmes il y a plusieurs plans contenant des sources de dislocations de Frank et Read, qui peuvent devenir actives sous l'action d'une sollicitation déterminée. Quand la déformation a lieu, il n'y a, dans chaque grain, que quelques systèmes de glissement actifs. Les sources se trouvant dans les plans de glissement correspondants fonctionnent et produisent un grand nombre de dislocations, qui rencontrent divers obstacles et forment des empilements de dislocations.

Au cours du vieillissement naturel et du vieillissement artificiel, le processus de la diffusion a lieu. Les atomes de carbone et d'azote migrent vers les dislocations et bloquent celles-ci. Autour des empilements de dislocations nouvellement créés, les concentrations de tension sont très importantes. Comme les forces qui attirent les atomes d'impuretés sont d'origine élastique, beaucoup de ces atomes seront attirés vers les plans de glissement qui ont fonctionné. Si la déformation suivante correspond à une sollicitation identique à la précédente, les mêmes systèmes de glissement agiront. Comme ils sont bloqués ,les accidents à la limite élastique apparaîtront. Si par contre, cette nouvelle déformation met en œuvre d'autres systèmes de glissement, qui ne contiennent que peu de dislocations (puisque leur sources de Frank et Read n'ont pas agi), le crochet et le palier qui en résulteraient seront masqués par l'augmentation générale de la limite élastique due à l'écrouissage.

La figure 6 schématise notre interprétation.

(*) Séance du 11 mai 1959.
(1) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, A, 62, 1949, p. 49-62.
(2) B. Jones et R. A. Owen-Barnett, *J. Iron. Steel. Inst.*, mai 1955, p. 20-23.
(3) B. B. Hundy, *Metallurgia* (Grande-Bretagne), n° 319, 1956, p. 203-211.
(4) N. H. Polakowski, *J. Iron. Steel. Inst.*, décembre 1952, p. 369-376.
(5) C. F. Tipper, *J. Iron. Steel. Inst.*, octobre 1952, p. 143-148.

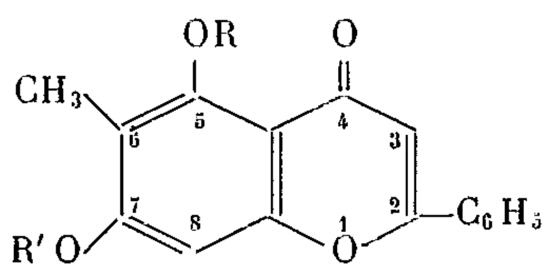
(*Université libre de Bruxelles et Faculté Polytechnique de Mons,*)

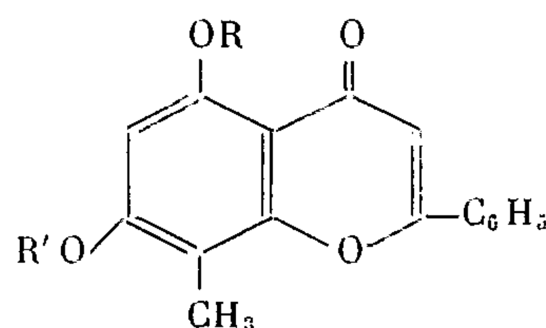
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la méthylation nucléaire de la chrysine.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Michèle Justin**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1951, Lindstedt et Misiorny (1) isolèrent du bois de cœur de *Pinus strobus* une flavone, la strobochrysine, F 285-288°, ou dihydroxy-5.7 méthyl-6 flavone (I) dont ils établirent ultérieurement (2) la structure par identification du produit de méthylation totale de la flavone naturelle avec la diméthoxy-5.7 méthyl-6 flavone (II) synthétique, F 170-171°.

Un peu plus tard, Mukerjee et Seshadri (3) d'une part, Pillon et Mentzer (4) d'autre part étudièrent la méthylation nucléaire de la chrysine (dihydroxy-5.7 flavone) par l'iodure de méthyle en milieu alcalin. Tandis que les auteurs indiens n'isolaient que l'hydroxy-5 méthyl-6 méthoxy-7 flavone (III), F 171-172°, Pillon et Mentzer obtenaient en outre une méthyldihydroxyflavone, que son point de fusion F 315-320°, leur fit considérer comme la dihydroxy-5.7 méthyl-8 flavone (IV), décrite par Furukawa (5). La déméthylation par le chlorhydrate de pyridine de (III) conduisant à la même méthyldihydroxyflavone, F 315-320°, Pillon et Mentzer conclurent à une transposition du groupement méthyle de la position 6 à la position 8 au cours de cette déméthylation.

Or, Lindstedt et Misiorny (1) avaient pu obtenir, dans les mêmes conditions, à partir de la diméthoxy-5.7 méthyl-8 flavone (V) un produit identique à la strobochrysine (I), résultant donc de la transposition du méthyle de 8 en 6. Cette contradiction nous a conduit à reprendre la méthylation nucléaire de la chrysine, pour identifier sans ambiguïté la méthyldihydroxyflavone isolée par Pillon et Mentzer. Dans les conditions opératoires décrites, nous avons effectivement obtenu, d'une part un produit insoluble dans la soude dont les propriétés : F 170-171°, coloration vert brunâtre avec $FeCl_3$ alcoolique, correspondent à l'éther monométhylique de la strobochrysine (III) et, d'autre part, un produit soluble dans la soude, F 312-314° (Maq.); 307-309° (capillaire scellé), coloration brun verdâtre avec $FeCl_3$ alcoolique; analyse : $C_{16}H_{12}O_4$, calculé %, C 71,63; H 4,51; trouvé %, C 71,59; H 4,54.

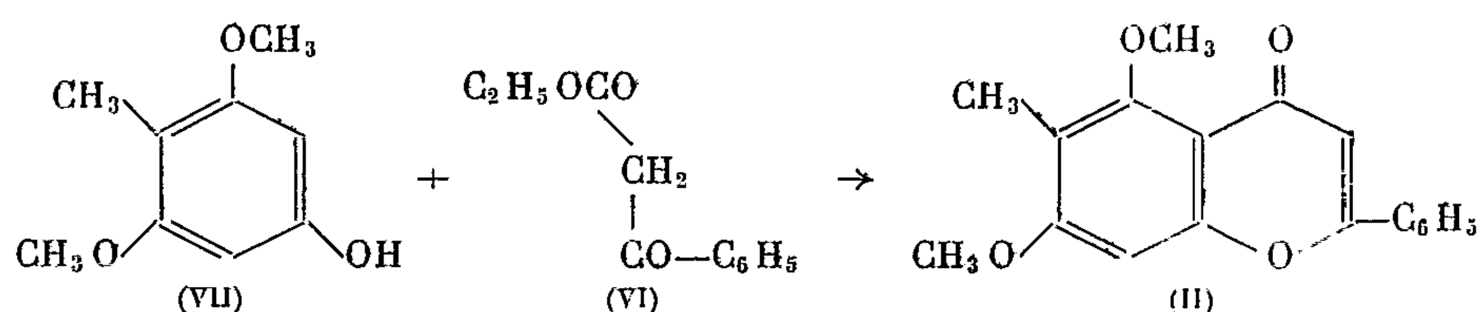




(I) R = R' = H
(II) R = R' = CH_3
(III) R = H, R' = CH_3

(IV) R = R' = H
(V) R = R' = CH_3

Par reflux prolongé avec un excès de sulfate de méthyle dans l'acétone anhydre en présence de carbonate de potassium, ces deux produits conduisent au même éther diméthylique, F 170-171°; analyse : $C_{18}H_{16}O_4$, calculé %, C 72,96; H 5,44; trouvé %, C 73,09; H 5,37; C 72,95; H 5,46. Ce produit n'abaisse pas par mélange le point de fusion de la diméthoxy-5.7 méthyl-6 flavone (II) synthétisée ([6]) par condensation thermique du benzoylacétate d'éthyle (VI) avec le méthyl-4 diméthoxy-3.5 phénol (VII).



Enfin, la méthylation partielle du produit soluble dans la soude, F 312-314°, par une molécule de sulfate de méthyle conduit à un éther monométhylique identique au produit insoluble dans la soude, F 170-171° (III).

Par suite, la méthyldihydroxyflavone formée au cours de la méthylation nucléaire de la chrysine est la strobochrysine (I) *ou méthyl-*6 *chrysine et non la méthyl-*8 *chrysine.*

Il n'y a donc pas de transposition au cours de la déméthylation de (III) par le chlorhydrate de pyridine, ce qui confirme les résultats de Lindstedt et Misiorny ([1]) suivant lesquels la méthyl-6 chrysine représente la forme stable dans ces conditions.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 1.

(2) *Ibid.*, 6, 1952, p. 1212.

(3) *Proc. Indian Acad. Sc.*, 38 A, 1953, p. 207.

(4) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 30.

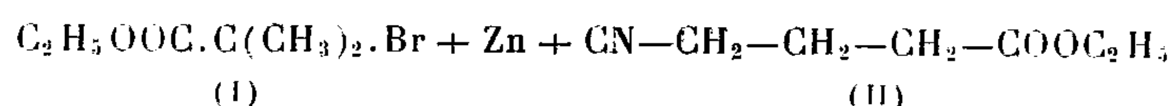
(5) *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* (Tokio), 13, 1934, p. 1098; *Chem. Zbl.*, 1, 1935, p. 1708.

(6) R. Teoule, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Lyon (sous presse).

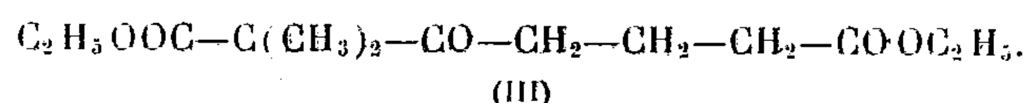
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse des pyridines α.α'-disubstituées.* Note de MM. **Vladimir Arsenijević**, **Henri Lapin** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action en présence de zinc des α-bromoesters sur les nitriles γ-esters conduit à la formation de pyridines α.α'-disubstituées.

On sait que certains esters α-bromés réagissent en présence de zinc sur les nitriles simples pour fournir des esters β-cétoniques (1), (2), (3), (4). Dans le but de préparer l'α.α-diméthyl β-cétopimélate d'éthyle (III)



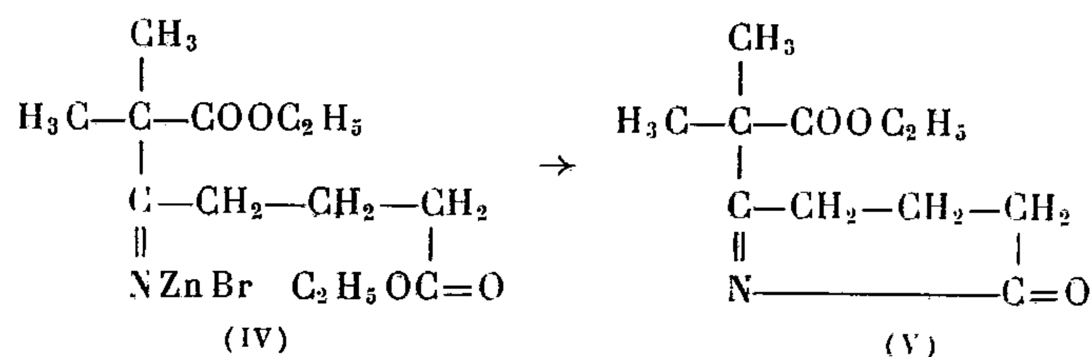
$$C_2H_5OOC.C(CH_3)_2.Br + Zn + CN—CH_2—CH_2—CH_2—COOC_2H_5$$
(I) (II)



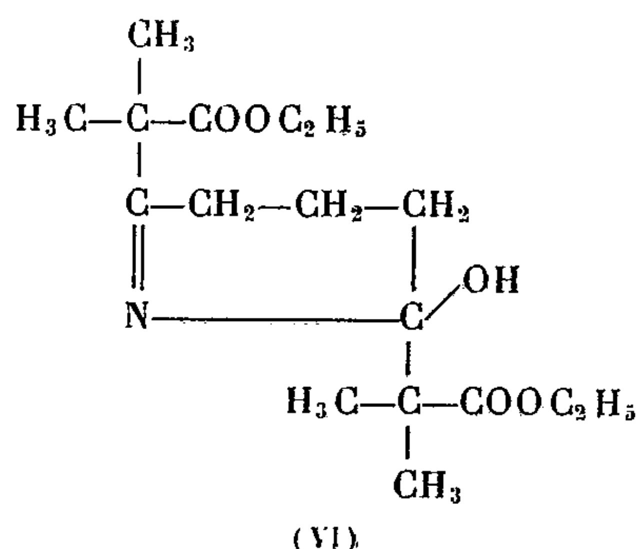
$$C_2H_5OOC—C(CH_3)_2—CO—CH_2—CH_2—CH_2—COOC_2H_5.$$
(III)

nous avons pensé faire réagir le α-bromoisobutyrate d'éthyle (I) sur le γ-cyanobutyrate d'éthyle (II) (ce nitrile ester est très facile à obtenir par action, sur le cyanure de potassium, du γ-bromobutyrate d'éthyle, lui-même préparé par l'action du gaz bromhydrique sur la butyrolactone en solution alcoolique). On obtient, en réalité, une substance azotée F 58-60°, $É_{15}$ 174-175°, dont l'analyse concorde parfaitement avec la formule $C_{17}H_{25}O_4N$, calculé %, C 66,43; H 8,20; N 4,56; trouvé %, C 66,38; H 8,10; N 4,71.

Cette formule brute, ainsi que les caractéristiques spectrales de la substance, nous ont conduits à admettre qu'il s'agit d'une pyridine α.α'-disubstituée (VII) dont la formation peut s'expliquer par le mécanisme suivant :

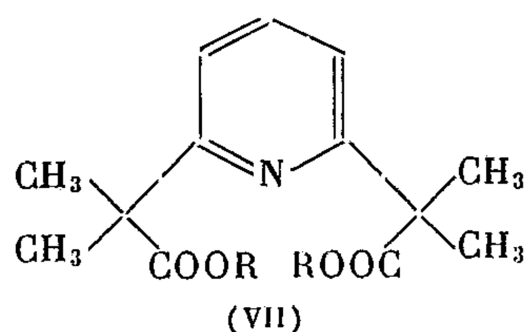


(IV) (V)



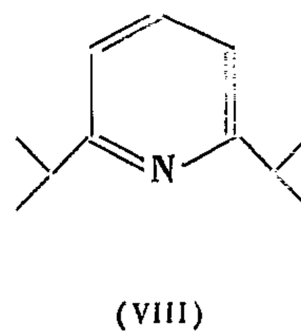
(VI)

Le complexe zincique (IV), formé normalement, se cyclise en acidylimine interne (V), dont le carbonyle réagit sur une nouvelle molécule de l'organozincique correspondant à l'α-bromoisobutyrate d'éthyle, pour donner un carbinol intermédiaire (VI) qui se déshydrate, puis perd deux atomes d'hydrogène par dismutation en se transformant en pyridine (VII *a*). Une confir-



(VII)

a. $R=C_2H_5$, *b*. $R=CH_3$,
c. R=K *d*. R=H.



(VIII)

mation de ce mécanisme est apportée par le fait qu'on obtient le même produit en utilisant le γ-cyanobutyrate de *méthyle*. Par contre, un nouveau produit (VII *b*) peut être préparé par l'emploi de l'α-bromoisobutyrate de *méthyle* sur l'un ou l'autre de ces nitriles γ-esters : F 63-65°, $É_{15}$ 171-172° ($C_{15}H_{21}O_4N$, calculé %, C 64,50; H 7,58; trouvé %, C 64,46; H 7,53).

Par ailleurs, il convient d'utiliser deux molécules de bromoester pour une de nitrile-ester et l'on obtient toujours, par fractionnement, en plus des produits cristallisés précédents, une portion différente, huileuse, qui doit correspondre au produit saturé résultant de la dismutation.

La structure des nouveaux produits pyridinés (VII *a*) et (VII *b*) a pu être démontrée par traitement à la potasse qui fournit un sel de potassium cristallisé (VII *c*) ($C_{13}H_{15}O_4NK_2$, calculé %, K 23,88; trouvé %, 23,81).

L'acidification permet de passer à l'acide (VII *d*), F 101-102° ($C_{13}H_{17}O_4N$, calculé %, C 62,13; H 6,82; trouvé %, C 62,15; H 7,20).

Cet acide se décarboxyle au voisinage de son point de fusion (102-103°) (perte %, calculé, 35,06; trouvé, 35,35). Le produit obtenu, huile odorante, donne un chloroplatinate, un picrate F 109° ($C_{17}H_{20}O_7N_4$, calculé %, C 52,3; H 5,14; N 14,28; trouvé %, C 52,14; H 5,12; N 14,39) sans aucun doute identique au picrate d'α.α-diisopropyl pyridine, préparé tout récemment par une autre méthode F 114° (5).

Cette réaction est actuellement étendue à l'action des organométalliques sur les nitriles-esters dans lesquels les deux fonctions sont séparées par un nombre variable d'atomes de carbone.

(1) Ed. Blaise, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 478.
(2) A. Horeau et J. Jacques, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1113.
(3) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 58.
(4) J. Cason, K. L. Rinehart Jr et S. O. Thornton, *J. org. Chem.*, 18, 1953, p. 1594.
(5) R. Lukeš et M. Pergál, *Collection Czechoslov. chem. Commun.*, 24, 1959, p. 36.

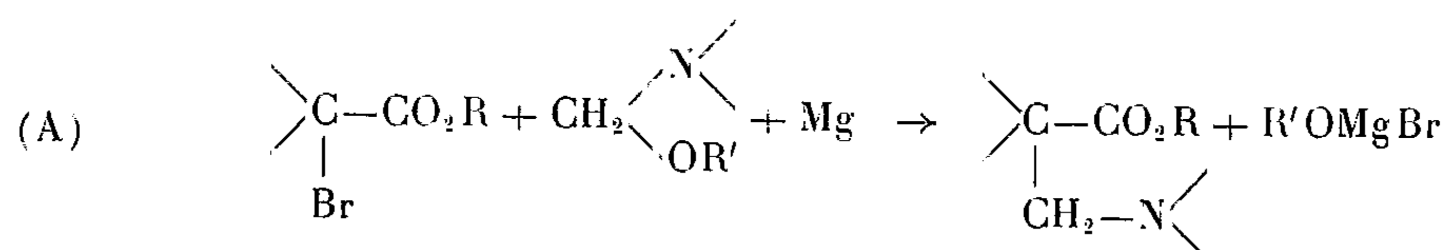
(*Collège de France, Laboratoire de Chimie organique des Hormones.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amides α-halogénés sur les aminoéthers en présence de magnésium : obtention de β-aminoamides.* Note de

Mme **Josette Canceill**, M. **Jean Jacques** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

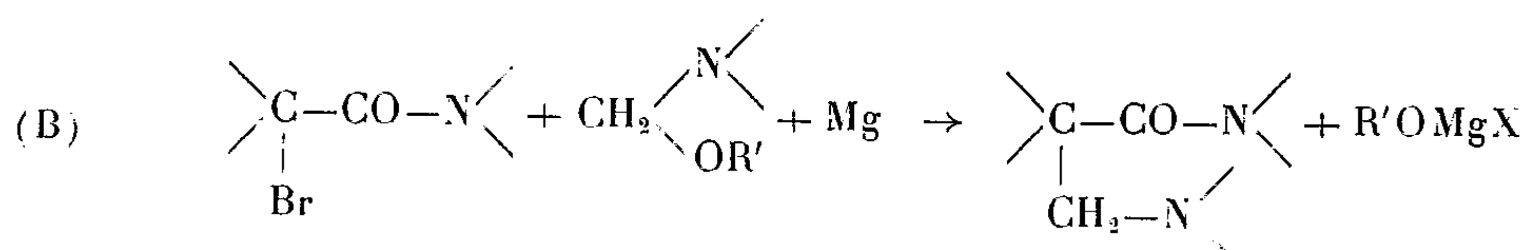
Les amides α-bromés réagissent, en présence de magnésium au sein du tétrahydrofuranne, sur les aminoalcoxyméthanes pour donner les β-aminoamides correspondants.

Il a été montré, dans une Note précédente ([1]) qu'il était possible de condenser les esters α-bromés sur les α-aminoéthers en présence de magnésium pour obtenir des β-aminoesters suivant la réaction (A).



Il s'agissait, en somme, d'une application nouvelle du réactif de Réformatski, basée sur son analogie avec le réactif de Grignard.

Or on sait ([2]), bien que cette condensation n'ait donné lieu qu'à des développements limités, que les N.N-dialcoylamides α-halogénés, peuvent réagir, dans les conditions de la réaction de Réformatski, avec les dérivés carbonylés pour donner des β-hydroxyamides correspondants. Il était intéressant de vérifier si, de la même façon que dans la réaction (A), l'organo métallique obtenu à partir de tels amides α-halogénés ne peut être substitué au réactif de Réformatski classique. La présente Note a pour objet de montrer que la réaction (B) est possible et paraît être d'une application assez générale.



Les amides bromés utilisés, dont certains étaient inconnus, ont été obtenus par action de l'amine appropriée (pipéridine, morpholine, diméthylamine) sur le bromure d'α-bromoisobutyryle, à froid, au sein de l'éther. Certains d'entre eux paraissent subir par chauffage (au cours de la distillation sous vide par exemple) des transformations profondes, vraisemblablement dues à la migration du brome. Ce point particulier est en cours d'étude.

En ce qui concerne la condensation proprement dite de ces amides α-bromés avec les α-aminoéthers, les conditions expérimentales les plus favorables sont celles antérieurement décrites pour la réaction (A) [1]. Nous avons également trouvé avantageux d'opérer dans le tétrahydrofuranne, en présence d'un excès d'amide bromé et de magnésium. Certains des aminoamides formés sont très solubles dans l'eau et doivent, après hydrolyse du mélange réactionnel, être extraits en continu par l'éther pendant un jour ou deux. Les rendements se situent aux environs de 60 %.

Il convient de remarquer que la réaction que nous décrivons est aussi possible avec les aminoéthers cycliques (phényl-3 oxazolidine par exemple) et que, malgré la réactivité moindre du chlore par rapport au brome, le morpholide de l'acide diphénylchloracétique et le butoxymorpholinométhane donnent la condensation prévue (avec un faible rendement il est vrai). Notons enfin que la réaction (B) a également lieu, ce qui est assez inattendu, lorsque l'amide bromé mis en jeu n'est pas N-substitué (α-bromoisobutyramide, α-bromoisobutyranilide).

Nous avons préparé les composés suivants :

1° A partir de l'α-bromoisobutyramide (F 148°) [3] et du morpholinobutoxyméthane (I) : l'*α.α-diméthyl β-morpholino propionamide* F 79° ($C_9H_{18}O_2N_2$, calculé %, C 58,0; H 9,7; trouvé %, C 58,2; H 10,0), *chlorhydrate* F_{inst} 175° ($C_9H_{19}O_2N_2Cl$, calculé %, C 48,5; H 8,6; trouvé %, C 48,2; H 8,5).

Avec le pipéridinobutoxyméthane (II) l'*α.α-diméthyl β-pipéridino propionamide*, isolé à l'état de *picrate* F_{inst} 193° ($C_{16}H_{23}O_8N_5$, calculé %, C 46,5; H 5,6; trouvé %, C 46,6; H 5,6) ou d'*oxalate acide* F_{inst} 218-220° ($C_{12}H_{22}O_5N_2$, calculé %, C 52,5; H 8,1; trouvé %, C 52,3; H 8,2).

2° A partir de l'α-bromoisobutyranilide (F 85°) [4] et de (I) : l'*α.α-diméthyl β-pipéridino propionanilide*, isolé à l'état de *picrate* F_{inst} 152° ($C_{21}H_{27}O_8N_5$, calculé %, C 54,0; H 5,6; trouvé %, C 54,1; H 5,6).

3° A partir de l'α-bromo N.N-diméthylisobutyramide ($É_{2}$ 98-100°) et de (II) : *α.α-diméthyl β-pipéridino* N.N-*diméthyl propionamide*. $É_{20}$ 150° ($C_{12}H_{24}ON_2$, calculé %, C 67,9; H 11,4; trouvé %, C 67,6; H 11,6).

4° A partir de la N-(α-bromoisobutyryl) pipéridine [4] F ≈ 13° et de (I) : N-(*α.α-diméthyl β-morpholino propionyl) pipéridine* F 33° ($C_{14}H_{26}O_2N_2$, calculé %, C 66,1; H 10,3; trouvé %, C 66,25; H 10,2); *picrate* F 127° ($C_{20}H_{29}O_9N_5$, calculé %, C 49,7; H 6,05; trouvé %, C 49,8; H 5,9). Avec (II) : N-(*α.α-diméthyl β-pipéridino propionyl) pipéridine* F 33° ($C_{15}H_{28}ON_2$, calculé %, C 71,4; H 11,2, N 11,1; trouvé %, C 71,15; H 11,5; N 11,3); *chlorhydrate* F_{inst} 183° ($C_{15}H_{29}ON_2Cl$, calculé %, C 62,4; H 10,1; trouvé %, C 62,7; H 10,2); *picrate* F 108° ($C_{21}H_{31}O_8N_5$, calculé %, C 52,4; H 6,5; trouvé %, C 52; H 6,2).

5° A partir de la N-(*α-bromoisobutyryl) morpholine* (F 66°) et de (II) : N-(*α.α-diméthyl β-pipéridino propionyl) morpholine* F 34° ($C_{14}H_{26}O_2N_2$, calculé %, C 66,1; H 10,3; N 11,0; trouvé %, C 66,0; H 10,3; N 11,1). *Chlorhydrate* F_{inst} 225° ($C_{14}H_{27}O_2N_2Cl$, calculé %, C 57,9; H 9,4; N 9,65; trouvé %, C 57,8; H 9,2; N 9,8); *picrate* F 154° ($C_{20}H_{29}O_9N_5$; calculé %, C 49,7; H 6,05; trouvé %, C 49,6; H 6,3).

6° A partir de la N-(*α.α-diphényl β-chloroacétyl) morpholine* (F 113-114°) et de (I) : N-(*α.α-diphényl β-morpholino propionyl) morpholine* F 132° ($C_{23}H_{28}O_3N_2$; calculé %, C 72,6; H 7,4; N 7,4; trouvé %, C 72,5; H 7,4; N 7,4).

7° A partir de la phényl-3 oxazolidine (5) et de la N-(α-bromoisobutyryl) morpholine : N-[α.α-*diméthyl* β-(N'-*phényl* N'-*hydroxyéthylamino*) *propionyl*] *morpholine* F 100-101° ($C_{17}H_{26}O_3N_2$, calculé %, C 66,6; H 8,55; trouvé %, C 66,8; H 8,6).

(1) J. JACQUES, H. RIVIÈRE-LARRAMONA et B. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1224.

(2) N. L. DRAKE, C. M. EAKER et W. SHENK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 677.

(3) C. A. BISCHOFF, *Ber.*, 24, 1891, p. 1044.

(4) C. A. BISCHOFF, *Ber.*, 31, 1898, p. 2846. Cet auteur décrit la N-(α-bromoisobutyryl) pipéridine : $É_{35}$ 147-150°, cristaux F 121,5-122°,5 (après lavage à l'éther !).

(5) J. FICINI et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1454. Le corps que nous avons utilisé nous a été fourni par Mlle Ficini.

(*Collège de France et Institut Fournier*, 25, *boulevard Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

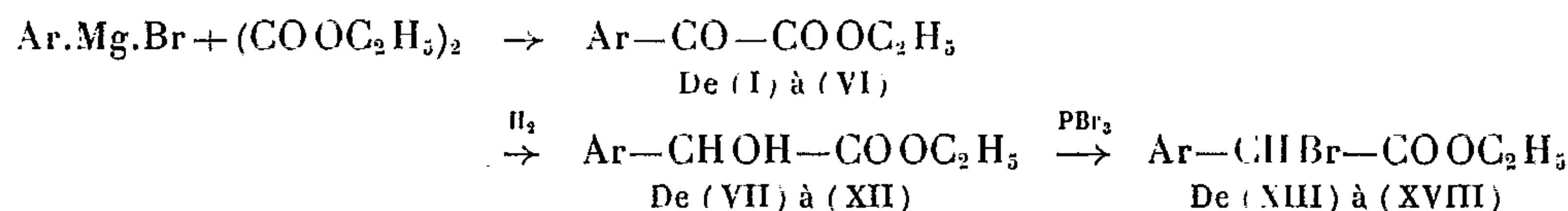
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'amidure de sodium sur les esters α-bromoarylacétiques.* Note de MM. **Joseph Hoch** et **Jean-Michel Choisy**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de NH_2Na sur le phénylbromoacétate d'éthyle fournit essentiellement un mélange de diphénylmaléate et fumarate d'éthyle (Rdt global 60-65 %) mais cette réaction n'est pas générale. Quand le noyau benzénique est parasubstitué elle donne les mêmes résultats, dans les autres cas les rendements diminuent fortement ou même tombent à zéro.

L'un de nous en collaboration avec Mme Ramart [1] a montré que l'action de $NH_2.Na$ sur $C_6H_5—CH.Br—COOC_2H_5$ conduisait à un mélange de diphénylmaléate et fumarate d'éthyle souillé d'une petite quantité des deux diphénylsuccinates d'éthyle isomères (F 141 et 84°).

Déjà à cette époque des tentatives furent faites pour étendre cette réaction à d'autres esters α-bromoarylacétiques. Ces essais ont dû être abandonnés car la préparation des matières premières à l'état pur, présentait des difficultés de toutes sortes, à tel point qu'aucun d'eux n'avait été signalé, même jusqu'à ce jour.

Ce travail a été entrepris afin de combler ces lacunes. Nous avons réalisé la synthése de ces produits suivant le schéma


$$Ar.Mg.Br + (COOC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{\text{De (I) à (VI)}}{Ar—CO—COOC_2H_5} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{De (VII) à (XII)}}{Ar—CHOH—COOC_2H_5} \xrightarrow{PBr_3} \underset{\text{De (XIII) à (XVIII)}}{Ar—CHBr—COOC_2H_5}$$

La méthode de préparation des esters acidylformiques par action des organomagnésiens sur un excès d'oxalate d'éthyle à basse température est due à Wieland [2] dans la série grasse. Dans la série aromatique, Vavon [3] a préparé par ce procédé le benzoylformiate d'éthyle. De notre côté nous avons obtenu de cette manière :

1° le paratoluyl formiate d'éthyle (I) $É_{15}$ 155° (Rdt 41 %) S. C. F 132°;

2° le métatoluyl formiate d'éthyle (II) $É_{15}$ 150° (Rdt 24 %) S. C. F 112°;

3° l'orthotoluyl formiate d'éthyle (III) $É_{15}$ 145° (Rdt 26 %) S. C. F 154°;

4° le paraméthoxybenzoyl formiate d'éthyle (IV) $É_{15}$ 185° (Rdt 38 %) S. C. F 128°;

5° l'orthométhoxybenzoyl formiate d'éthyle (V) $É_{15}$ 183° (Rdt 38 %) S. C. F 117°;

6° l'α-naphtoyl formiate d'éthyle (VI) $É_{15}$ 203° (Rdt 34 %) S. C. F 208°.

La réduction de ces esters en α-oxyarylacétates d'éthyle avait déjà été maintes fois signalée, principalement par voie catalytique. Ce dernier procédé excellent pour les dérivés parasubstitués ne nous a pas donné de résultats satisfaisants dans les autres cas. Par contre, nous avons obtenu

rapidement tous les oxyesters cherchés en effectuant l'hydrogénation au moyen de l'amalgame d'aluminium en solution éthérée humide. Ainsi :

(I) donne le paraméthyl mandélate d'éthyle (VII) F 77°, $É_{15}$ 167° (Rdt 82 %);

(II) donne le métaméthyl mandélate d'éthyle (VIII) $É_{15}$ 153° (Rdt 53 %);

(III) donne l'orthométhyl mandélate d'éthyle (IX) $É_{15}$ 152° (Rdt 67 %);

(IV) donne le paraméthoxy méthyl mandélate d'éthyle (X) F 46° (Rdt 63 %);

(V) donne l'orthométhoxy méthyl mandélate d'éthyle (XI) $É_{10}$ 170° (Rdt 70 %);

(VI) donne l'α-oxynaphtoyl-1-acétate d'éthyle (XII) F 67° (Rdt 50 %).

Traités par PBr_3 (2 moles pour 3 d'oxyesters) en solution benzénique à chaud, ces composés sont convertis en esters α-bromoarylacétiques.

(VII) fournit le paratotyl bromoacétate d'éthyle (XIII) $É_{30}$ 177° (Rdt 51 %);

(VIII) fournit le métatolyl bromoacétate d'éthyle (XIV) $É_{15}$ 155-156° (Rdt 33 %);

(IX) fournit l'orthotolyl bromoacétate d'éthyle (XV) $É_{15}$ 155-156° (Rdt 45 %);

(X) fournit le paraméthoxy phényl bromoacétate d'éthyle (XVI) $É_2$ 153-154° (Rdt 68 %);

(XI) fournit l'orthométhoxy phényl bromoacétate d'éthyle (XVII) $É_1$ 130-140° (Rdt 56 %);

(XII) fournit le naphtyl-1-bromoacétate d'éthyle (XVIII) $É_2$ 185° (Rdt 40 %).

L'action de NH_2NA sur les esters bromés précités avait été étudiée exactement de la même manière qu'indiquent Mme Ramart et M. Hoch ([4]). Le produit brut de la réaction a été, soit cristallisé dans l'alcool, soit cristallisé après distillation préalable. Les mélanges des esters bruts avaient été séparés ensuite par cristallisation fractionnée dans le même solvant. Les résidus incristallisables ont été saponifiés au moyen de la potasse alcoolique et les mélanges d'acides ainsi obtenus furent précipités, séchés et séparés au moyen du benzène qui dissout aisément les anhydrides diarylmaléiques formés et pas du tout les acides diarylfumariques. Ces derniers avaient été recristallisés dans l'acide acétique cristallisé. Après évaporation du benzène les anhydrides furent recristallisés dans l'alcool. Dans ces conditions, nous avons obtenu à partir de :

(XIII) fraction $É_{15}$ 240-250° (Rdt 60 %);

le di-*p*-tolyl maléate d'éthyle (XIX) F 84°;

le di-*p*-tolyl fumarate d'éthyle (XX) F 117°.

Des résidus incristallisables nous avons obtenu, après saponification, de l'anhydride di-*p*-tolyl maléique (XXI) F 168° et l'acide di-*p*-tolyl fumarique (XXII) F au-dessus de 300°. Nous avons obtenu les mêmes produits par saponification des esters précédents.

(XIV) fraction $É_{15}$ 240-250° (Rdt 40 %) :
le di-*m*-tolyl fumarate d'éthyle (XXIII) F 96°;
de l'anhydride di-*m*-tolyl maléïque (XXIV) F 92-93°;
de l'acide di-*m*-tolyl fumarique (XXV) F 265°.

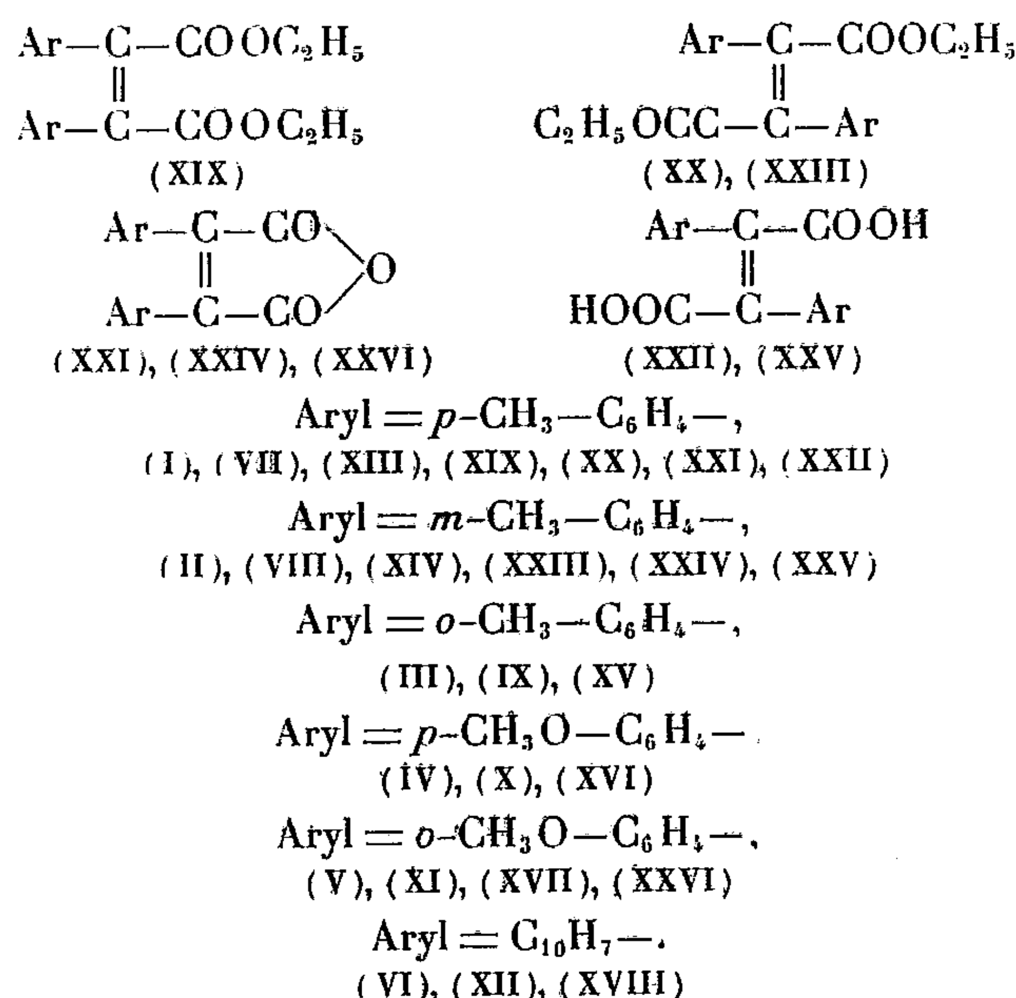
(XV) fraction $É_{15}$ 215-240° fournit avec un rendement très faible un produit F 149° auquel l'analyse assigne la formule du di-*o*-tolyl succinate d'éthyle *o*-(CH_3—C_6H_4—CH—$COOC_2H_5$)$_2$.

L'action de NH_2Na sur (XVI) avait déjà été étudiée par l'un de nous ([5]) mais sur un produit brut. Nous avons vérifié que la réaction donnait les mêmes résultats avec l'ester bromé pur.

(XVII) réagit difficilement et des produits neutres très résineux obtenus nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé. En saponifiant ces produits incristallisables nous avons pu isoler une trace d'anhydride di-*o*-méthoxy phényl maléïque (XXVI) F 162°.

(XVIII) n'a fournit que des produits résineux qui n'ont donné aucune substance définie.

Ci-dessous les formules des différents groupes de corps étudiés.



([1]) Mme RAMART et HOCH, *Ann. Chim.*, (X), 13, 1930, p. 385.
([2]) *Ber. d. Chem. Gesells.*, 81, 1948, p. 314.
([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1870.
([4]) *Loc. cit.*
([5]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 265.

(*Laboratoire de Chimie organique, II, Sorbonne.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Tables de groupes spatiaux magnétiques.* Note de M. **Joseph D. H. Donnay** et Mme **Gabrielle Donnay** (1), transmise par M. Jean Wyart.

Présentation, à titre d'exemple, des 38 groupes spatiaux de Choubnikov qui dérivent du groupe ponctuel $4/m$. Soit $[uvw]$ le vecteur axial (moment magnétique) associé au site (xyz); la table donne le vecteur associé à chacun des sites homologues de la position générale.

La méthode récemment proposée (2) pour la détermination des structures cristallines magnétiques par diffraction neutronique fait appel aux groupes de symétrie et d'antisymétrie. Il paraît donc opportun d'étendre les Tables internationales actuelles aux 1651 groupes de Choubnikov ou, du moins (si l'on convient d'omettre les 230 groupes « gris » des structures paramagnétiques), d'ajouter, aux 230 groupes « incolores » de Schœnflies-Fedorov, les 1191 groupes « blanc-noir » applicables aux structures ferro-, ferri- et antiferromagnétiques.

Il s'agit de donner, pour chaque groupe, l'orientation du moment magnétique en chacun des *sites* de toute *position* que peuvent occuper des atomes magnétiques, c'est-à-dire toute position dont les sites ont comme symétrie ponctuelle un sous-groupe de $\infty/m\ 2'/m'$, symétrie du vecteur axial. On place le vecteur de façon arbitraire sur le site de départ; on en déduit les vecteurs sur les sites équivalents. En un site de *position générale*, le vecteur peut être quelconque $[uvw]$; en *position spéciale*, il dépend de la symétrie du site. Nous nous limiterons ici au cas de la position générale.

Considérons un groupe spatial. Soit m la multiplicité de la position générale. On sait que $m = tn$, où t est caractéristique du mode de centrage ou d'anticentrage de la maille et n est le nombre de sites homologues résultant d'opérations autres que les translations ou antitranslations du réseau. Si ces opérations ne comportent pas de glissement, les n sites se trouvent répartis autour de l'origine (groupe symmorphe). Si les sites sont éparpillés dans la maille sous l'effet de réflexions avec glissement ou de rotations hélicoïdales, on peut, en appliquant les glissements en sens inverse, les ramener autour de l'origine et retrouver la même répartition que dans le cas précédent. Nous l'appellerons l'*ensemble des sites à l'origine* et nous aurons à tenir compte de sa symétrie ponctuelle, laquelle s'exprimera par un des 32 groupes de Hessel-Bravais.

Considérons maintenant les moments magnétiques (vecteurs axiaux) associés à ces n sites et faisons-les passer par un même point. La symétrie ponctuelle de cet assemblage pourra toujours s'exprimer par un des 122 groupes de Heesch. Si l'on se borne à envisager le *sens* des vecteurs axiaux, c'est-à-dire si l'on suppose ces vecteurs transformés en vecteurs polaires, la symétrie ponctuelle du nouvel assemblage s'exprimera par un des

32 groupes de Hessel-Bravais. On passe du groupe de Heesch (*de l'ensemble des vecteurs axiaux*) au groupe de Hessel-Bravais (*de l'ensemble des vecteurs polaires*) en appliquant la règle suivante : tous les axes de symétrie (tant d'inversion que de rotation n ou $\bar{n}$) deviennent des axes de rotation n; tous les antiaxes n' ou $\bar{n}'$ deviennent axes d'inversion $\bar{n}$. Cette règle résulte des faits suivants :

1° le vecteur axial reste invariant sous l'action d'une inversion;

2° le renversement R du temps (que symbolise le changement de couleur) renverse le sens du vecteur axial, ce qui correspond à l'inversion du « vecteur polaire ». (Rappelons l'identité : $1/m = \bar{2}$.)

On observe ainsi que les symétries 4 et $\bar{4}$ deviennent 4; que $4'$ et $\bar{4}'$ deviennent $\bar{4}$, etc. Notons que les groupes centrés se transforment en groupes d'ordre moitié (exemple : $4/m$ en 4), où chaque vecteur polaire doit être affecté du poids 2 puisqu'il est associé à deux sites symétriques par rapport au centre. Dans certains cas, la règle de transformation fait ressortir le poids à donner aux vecteurs (exemples : $4/m = 4\times\bar{2}$ devient 4×2; $4'/m = 4'\times\bar{2}$ devient $\bar{4}\times 2$).

Les groupes spatiaux de Choubnikov qui dérivent du groupe ponctuel $4/m$ sont présentés ci-dessous (tableau I). L'ensemble des sites à l'origine (1re colonne) a ici la symétrie $4/m$. Dans les six colonnes suivantes se trouvent les fractions à ajouter aux coordonnées des sites (dans l'ensemble à l'origine) pour obtenir les coordonnées dans le groupe spatial. Pour

TABLEAU I.

Groupes spatiaux magnétiques dérivés du groupe ponctuel $4/m$.

Sites à l'origine.		Origines : P(000); $P_c\begin{cases}000,\\ 00\frac{1}{2}R;\end{cases}$ $P_C\begin{cases}000,\\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0R;\end{cases}$ $P_I\begin{cases}000,\\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}R.\end{cases}$				I$(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $I_c\begin{cases}000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2},\\ 00\frac{1}{2}R, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0R.\end{cases}$		Symétrie des vecteurs axiaux.				Légende vecteurs axiaux.	
		$4/m$	$4_2/m$	$4/n$	$4_2/n$	$4/m$	$4_1/a$	$4/m$	$4'/m$	$4/m'$	$4'/m'$		
a	xyz	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	1	1	1	1	1	uvw
A	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	. . .	. . .	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	. . .	. $\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	1	1	I	I	I	$\bar{u}\bar{v}\bar{w}$
b	$\bar{y}xz$	. . .	. . $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	. . .	. . .	2	II	2	II	2	$\bar{v}uw$
B	$y\bar{x}\bar{z}$	. . .	. . $\frac{1}{2}$	. . .	. . .	. . .	. $\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	2	II	II	2	II	$v\bar{u}\bar{w}$
c	$\bar{x}\bar{y}z$	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	3	3	3	3	3	$\bar{u}\bar{v}w$
C	$xy\bar{z}$	. . .	. . .	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	. . .	. $\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	3	3	III	III	III	$uv\bar{w}$
d	$y\bar{x}z$	. . .	. . $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	. . .	. . .	4	IV	4	IV	4	$v\bar{u}w$
D	$\bar{y}x\bar{z}$	. . .	. . $\frac{1}{2}$	. . .	. . .	. . .	. $\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	4	IV	IV	4	IV	$\bar{v}u\bar{w}$

l'ensemble des vecteurs axiaux, on a quatre symétries ponctuelles possibles : pour chacune d'elles, on donne le vecteur axial qui correspond à chaque site (*voir* légende en dernière colonne); pour obtenir les symboles de Belov des groupes spatiaux correspondants, on combine la lettre de réseau à l'en-tête des colonnes 2 à 7. Si la symétrie des vecteurs axiaux est $4/m$, on obtient ainsi les six groupes de Schœnflies-Fedorov et les 14 groupes à antiréseau. Si elle est $4'/m$, $4/m'$ ou $4'/m'$, les antiréseaux n'interviennent pas; on affecte du signe prime les éléments appropriés du groupe spatial, antiaxes et antiplans, qu'indique d'ailleurs le groupe ponctuel. La configuration des moments est ici antiferromagnétique dans tous les groupes « blanc-noir »; elle est ferromagnétique dans les six groupes de Schoenflies-Fedorov.

M. H. Curien a bien voulu nous faire part de ses remarques.

(1) The Johns Hopkins University, Baltimore et Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, États-Unis.

(2) G. DONNAY, L. M. CORLISS, J. D. H. DONNAY, N. ELIOTT et J. H. HASTINGS, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1917-1923.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *La latérite du cap Manuel à Dakar et ses termitières fossiles.* Note de M. **Fernand Tessier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'attribution de certaines structures latéritiques à des actions termitiques a déjà été proposée (1), (2). En divers points de la ville de Dakar, on peut observer, dans la couche latéritique principale, des exemples nets de structures termitiques; en particulier au cap Manuel, où l'on trouve de véritables termitières fossiles.

La latérite est ici un gravier latéritique à ciment argileux reposant directement sur une ankaratrite du Néogène, localement saine, ailleurs altérée en boules en une roche grise tendre. Le gravier est inégalement cohérent, le sommet est d'ordinaire plus compact. Les galets sont de l'ankaratrite ferrallitisée, mais reconnaissable (dimensions : quelques millimètres à quelques centimètres). Ils ont généralement une structure litée, acquise au cours de l'altération subie, qui permet de constater que les galets se sont déplacés depuis cette altération.

Au sein de cette latérite on peut observer une architecture complexe incomplètement colmatée dont les éléments caractéristiques sont : des chambres, rares, des galeries, assez fréquentes, et des régions labyrinthiques sans contours définis, très répandues, que je propose d'appeler « zones spongieuses ».

Les *chambres* ont de 20 à 50 cm de grand axe. Leur forme générale est arrondie ou ovoïde, voire légèrement polyédrique. Elles sont occupées par un remplissage alvéolaire ajouré formé essentiellement d'un grès fin, dur; le ciment ferrugineux passe localement à de la goethite pure. Les chambres sont bien délimitées périphériquement par une croûte faite du même grès. Une cavité basse (paraécie probable), jalonnée de rares piliers, sépare le massif alvéolaire du mur externe.

Les *galeries* sont elles aussi enduites intérieurement d'une couche gréseuse, de texture identique et d'épaisseur variable, qui prolonge le « mur » des chambres. Elles ont des diamètres de 1 à plusieurs centimètres. Leur tracé est sinueux, les plus grandes sont verticales et se dichotomisent nettement de bas en haut. Certaines relient les chambres entre elles.

Les *zones spongieuses* montrent, dans les parties pleines entre les alvéoles encore ouvertes, une structure complexe témoignant d'apports et de reprises successifs de quartz et de ciment argileux entre les fragments d'ankaratrite ferrallitisée. Elles occupent une hauteur variable à la partie supérieure de la couche où elles sont l'aboutissement de l'arborisation des galeries. Il existe aussi des régions à structure analogue situées plus profondément.

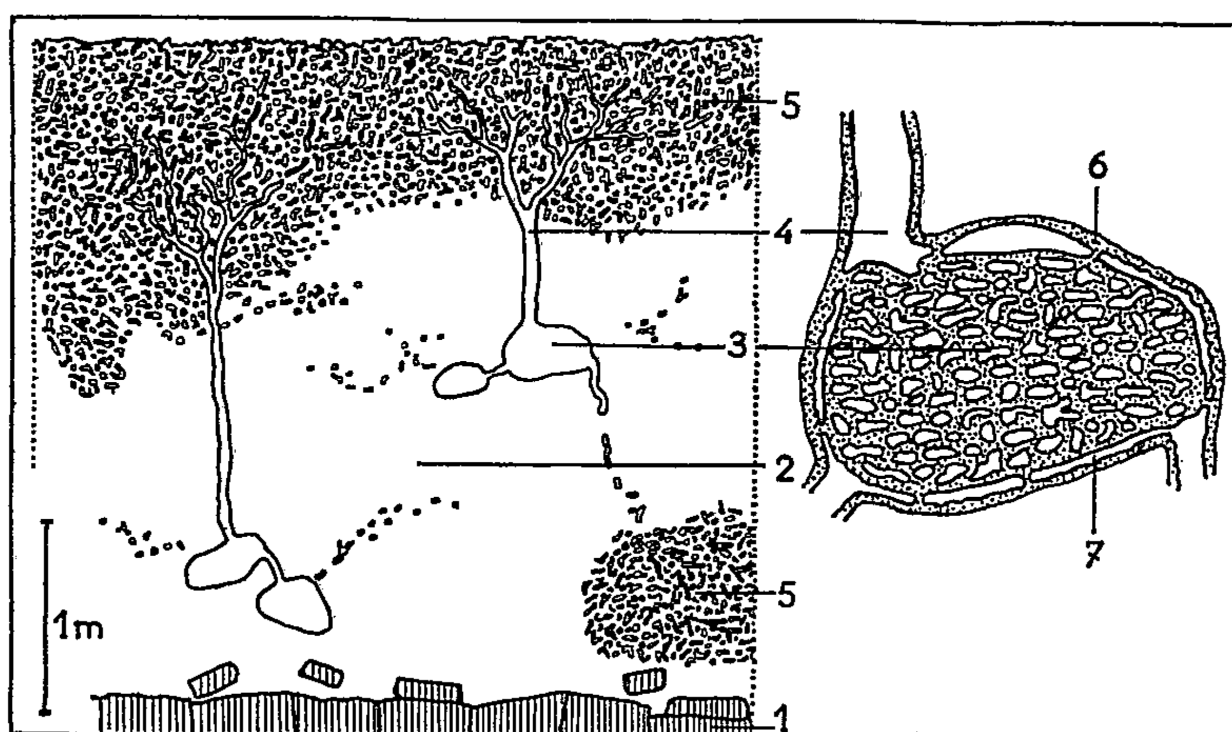
L'étude granulométrique et morphoscopique des grains de quartz constituant les cloisons et enduits, après désagrégation, montre que ce sont des grains *détritiques* subarrondis à arrondis. Ils s'apparentent aux sables superficiels récents régionaux de mise en place éolienne.

Les caractères morphologiques et texturaux décrits sont ceux d'*édifices termitiques hypogés* (3), le grès goethitique est un ancien mortier lapidifié dont les grains de quartz ont constitué la « charge » (4). Les constructions termitiques n'étant pas caractéristiques d'une unité taxinomique

mineure ([3]), on peut tout au plus penser qu'il s'agissait d'un *Termitidæ* vrai.

Quant à l'origine des grains de quartz (la roche-mère n'en contient pas), peut-être ont-ils été mêlés aux fines interstitielles du gravier lors du dépôt de celui-ci et ensuite concentrés par les Insectes. On peut aussi supposer qu'ils proviennent d'une couche sableuse éolienne supra-latéritique aujourd'hui érodée. La perfection de leur classement a pu être améliorée par les Termites ([4]).

Depuis le cap Manuel, la latérite principale se suit, sous Dakar, *toujours avec les mêmes caractères termitiques*, pour passer, à la pointe de Fann, sous une coulée de dolérite, issue du volcan des Mamelles aujourd'hui éteint et érodé. *La latérite est donc fossile et les structures termitiques égale-*



Coupe schématique au Rond-Point du cap Manuel.
1. Ankaratrite saine. 2. Latérite à structure gravillonnaire.
3. Chambre (agrandie dans le dessin de droite). 4. Galerie. 5. Zones spongieuses.
6. Grès ferrugineux. 7. Paraécie probable.

ment, ce que confirme la forte induration des mortiers et la transformation en goethite d'un ciment normalement plastique ([4]). La fossilisation implique une *imprégnation ferrique tardive, distincte de la ferrallitisation primaire* et facilitée par l'alvéolisation. Imprégnation et travail termitique de cimentation ont induré la partie haute de la couche.

Ainsi apparaît manifeste l'intervention termitique hypogée dans l'élaboration de certaines structures latéritiques. L'origine des canaux et alvéoles, dans ces roches peu solubles, ne peut être attribuée à la dissolution. Chez les latérites spongieuses, l'importation du quartz, parfois, et surtout sa redistribution, sont l'œuvre des Termites.

Le cap Manuel nous montre donc, *juxtaposées*, les *deux structures essentielles des latérites régionales : termitique* et *gravillonnaire*. La première se superpose à la seconde qu'elle arrive à oblitérer complètement. L'action termitique n'explique pas la « latéritisation »; elle ne fait que rendre compte d'un aspect — très répandu il est vrai — des roches latéritiques. Elle s'est

effectuée du reste ailleurs sur des latérites autochtones; c'est un épisode de l'histoire de certaines latérites.

L'altération de l'ankaratrite, au-dessous du gravier, altération argileuse banale, implique un climat humide. La ferrallitisation a exigé un autre climat. La structure et l'ordonnance mêmes du gravier latéritique, ainsi que sa position discordante sur la roche-mère, suggèrent une érosion et une certaine allochtonie. J'estime que le caractère gravillonnaire a été acquis lors d'une phase désertique et que le gravier est un ancien pédiment.

On peut admettre, pour l'élaboration de la latérite du cap Manuel, la succession paléoclimatique suivante : 1. Phase humide (pluvial, peut-être relativement frais) donnant l'altération en boules. 2. Phase d'évolution vers la chaleur, puis la sécheresse; climat tropical saisonnier (= à alternance de saisons sèches et humides); ferrallitisation se *superposant* à la structure « en boules », puis migration ferrique à distance relativement courte (6). 3. Phase semi-aride à aride; dénudation, émiettement, formation d'un pédiment et d'une pédiplaine, mise en place locale d'un voile dunaire. 4. Retour au climat 2; fixation des dunes, termitisation, migration ferrique préparant le « cuirassement » (7). 5. Phase sèche ultime; dunes remobilisées, apparition de la cuirasse à l'affleurement et durcissement. Les caractères essentiels de notre latérite sont acquis.

Faute de repères précis, il n'est pas possible d'assigner un cadre chronologique à cette évolution qui se relie forcément aux grands événements climatiques des régions tempérées, du Pliocène à l'Actuel. Toutefois le volcanisme des Mamelles, postérieur, montre lui-même les traces d'un nouveau cycle climatique comparable, mais inachevé, allant jusqu'à la ferrallitisation et la phase 4 de l'évolution précédente.

(1) P. S. NAZAROFF, *Geol. Mag.*, 68, 1931, p. 443-446.
(2) H. ERHART, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 804.
(3) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, 9, Masson, Paris, 1949.
(4) P. BOYER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 488.
(5) E. SAURIN et E. ROCH, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1358.
(6) G. MILLOT et M. BONIFAS, *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 8, 1955, p. 3-20.
(7) R. MAIGNIEN, *Contribution à l'étude du cuirassement des sols en Guinée française* (*Thèse*, Strasbourg, 1958).

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dakar.*)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie du Carbonifère marin du bassin de Fort-Polignac.* Note de MM. **Paul Dubois, Bertrand Keraudren** et **Christian Willm**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'essentiel des connaissances acquises jusqu'à ce jour sur le Carbonifère du Tassili n'Ajjer est dû aux travaux de J. M. Freulon ([1]). Une Note de C. Chanut et G. Simandoux ([2]) confirme la présence de Moscovien signalé par A. F. de Lapparent ([3]). De nouvelles récoltes de faunes ([4]) effectuées dans les environs de la piste Ohanet-Fort-Polignac nous permettent de préciser la chronologie de l'ensemble du Carbonifère marin de ce bassin.

Le Carbonifère débute par une importante transgression marine biseautant tous les termes antérieurs depuis le Dévonien supérieur (centre du bassin) jusqu'au Gothlandien (Tihemboka). Le régime marin s'est poursuivi jusque dans le Moscovien.

Tournaisien. — Ensemble argilo-gréseux d'environ 25 m d'épaisseur daté uniquement par microfaune dans le centre du bassin. Il correspond au niveau ferrugineux parfois conglomératique contenant *Spirifer tornacensis*, signalé par J. M. Freulon dans le Tihemboka.

Viséen. — Apparition de bancs calcaires gréseux à *Productus cora*, *P. corrugatus*, *P. vaughani*. Au-dessus se développe, sur environ 400 m, une série argilo-gréseuse avec grès à végétaux (*Lepidodendropsis*) et minces niveaux gréso-calcaires à *Productus undatus*, *P. interruptus*, *Michelinia favosa*, *Vaughania vetus*. Un de ces niveaux contient *Beyrichoceras hodderense*, *B. hodderense*, var. *vallense*, *B. redesdalense*, *B.* eg. *obtusum*, *Munsteroceras* cf. *subglobosum*, caractérisant l'horizon S_2b du Viséen inférieur franc ([5]) (position du gisement : X = 8°44′, Y = 26°53′).

Cette faune persiste jusqu'à un niveau caractéristique de grès à concrétions calcaires dénommé « premier niveau de grès à champignons » (J. M. Freulon).

Suit une série argilo-calcaire de 60 à 80 m de puissance, de type subrécifal, avec bancs oolithiques et niveaux à *Collenia* surtout développés vers l'Est du bassin. La faune est partout très riche : nombreux Polypiers, *Pachypteria*, *Productus* eg. *punctatus*, *P.* cf. *hermosanus*, *Spirifer gwinneri*, etc. Cet ensemble pourrait représenter le Viséen supérieur.

Namurien inférieur. — Même type de série se poursuivant pendant une dizaine de mètres jusqu'à un niveau repère à très nombreux Polypiers. La faune reste riche avec persistance de toutes les espèces citées pour le Viséen supérieur auxquelles s'ajoutent : *Gigantella latissima* et var. Dans un très mince niveau à fossiles pyriteux, surtout riche en Brachiopodes et Gastéropodes, on trouve : *Cravenoceras* cf. *gairense*, *Anthracoceras* cf. *paucilobum*, *Neoglyphioceras subcirculare*, cf. *Homoceras* (en cours de détermination sp.) (position du gisement : 27°6′, 8°36′). Cette association caractérise la zone E_2 du Namurien inférieur.

Au-dessus le Namurien comprend de bas en haut :

1° alternance d'argiles, silts, grès et minces bancs calcaires lumachelles à nombreux Brachiopodes (déterminations citées plus bas), Trilobites, Orthocères et rares *Anthracoceras*. Les grès contiennent souvent des bois ferruginisés : *Asterocalamites*, *Lepidodendropsis*, avec *Lepidostrobus* et *Stigmaria*. A la base de cette zone se situe le niveau repère dit « deuxième niveau de grès à « champignons » (J. M. Freulon);

2° argiles à niveaux calcaires lumachelles gréseux, gris bleuté, souvent dolomitiques, contenant notamment : *Productus cora* et var., *Productus* semireticulés du gr. de *scoticus*, *rossicus*, *gracilis*, *schwetzzovi* et var., *P. tenuistriatus*, *P. coræsimilis*, *P. scabriculoïdes*, etc. Vers le sommet apparaît un niveau à nombreux Polypiers et grands Productidés : *Gigantella gigantea*.

NAMURIEN SUPÉRIEUR. WESTPHALIEN. — Ensemble argileux à bancs calcaires gréseux, passant à des argiles à gypse. La faune est pauvre, mais remarquable par la disparition d'une grande partie des espèces déjà citées (grands Productidés, Polypiers, etc.) et par l'apparition de formes nouvelles qui vont s'épanouir dans les termes supérieurs : Nautiloïdes et variétés évoluées de *Productus cora* et semireticulés (déterminations données plus loin). Ce renouvellement de faune (plus net encore pour les microfaunes) correspond probablement au passage du Carbonifère inférieur au Carbonifère supérieur.

Dans cette zone une goniatite du gr. des *Sagittoceras* ne fournit aucune précision stratigraphique.

A la séquence des argiles à gypse, terminée par un mince horizon lacustre à Characées, fait suite une série marno-dolomitique à nombreux bancs de calcaires dolomitiques. Cet ensemble est rapporté par la microfaune (Profusulinelle) au Moscovien. La faune est abondante avec *Productus cora* var. *hemisphæricus*, *P. cora* var. *ouralensis*, *P. semireticulatus* eg. *pinguis*, *Metacoceras costatum*, *Ephippioceras clitellarium*, *Temnocheilus coronatus*, *Domatoceras*, *Paradomatoceras*, *Vestinautilus*, etc.

Le Carbonifère marin se termine par un ensemble marno-dolomitique à bancs de calcaires oolithiques et de calcaires lumachelles à Gastéropodes formant passage à la série continentale du Tiguentourine. Dans ces niveaux la présence de *Eoparalegoceras clariondi* (position du gisement : X = 8°36′, Y = 27° 43′) et la microfaune confirment l'âge westphalien proposé.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1478; *Étude géologique des Séries primaires du Tassili n'Ajjer et du Fezzan, Sahara central* (*Thèse*, Paris, 1959).

(2) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 13, 1958, p. 299-300.

(3) *Ann. Soc. géol. Nord*, 79, 1959, p. 86.

(4) Les déterminations ont été effectuées par Mgr G. Delépine, MM. Cl. Pareyn et Bourreau.

(5) D'après l'échelle de référence anglaise de M. Bizat. Pour Mgr Delépine, l'apparition de *Beyrichoceras* caractérise la base du Viséen supérieur (le niveau de référence anglais est mal situé stratigraphiquement).

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Mesure des variations rapides du champ magnétique terrestre.* Note (*) de MM. **Michel Sauzade** et **Robert Stefant**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Les dispositifs actuels de mesure [1], [2] (variomètre-barres fluxmètres) dont la sensibilité est élevée (1/20 γ) pour les variations du champ terrestre de longues périodes, ne permettent pas de mesurer les variations dont la fréquence est supérieure à 1 Hz, cette limite étant déterminée actuellement par l'inertie du galvanomètre.

Pour mesurer les variations plus rapides (jusqu'à 20 Hz) nous utilisons un fluxmètre photoélectrique à contre-réaction capacitive [3] où l'effet d'inertie est considérablement réduit et dont la réponse est constante jusqu'à environ 50 Hz.

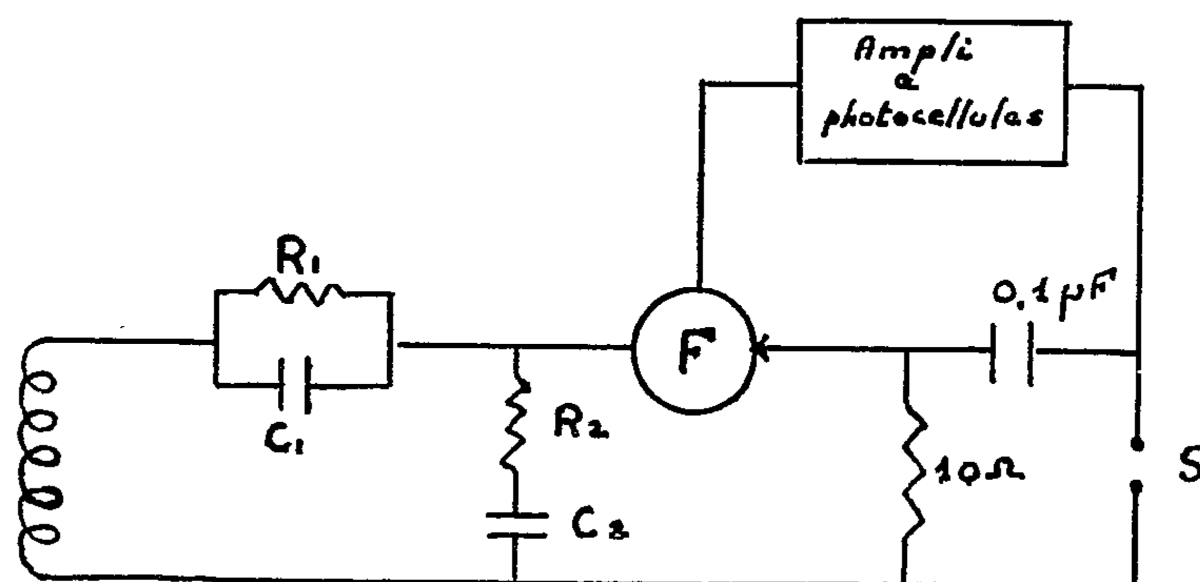


Fig. 1. — Ensemble sonde-fluxmètre électronique avec le réseau correcteur.
$R_1 = 4\,k\Omega$, $C_1 = 3\,\mu F$, $R_2 = 8\,k\Omega$, $C_2 = 1{,}5\,\mu F$.

2. Les variations du champ terrestre sont détectées au moyen d'une sonde à noyau de ferrite (ferroxcube 3 B). Ce matériau qui présente une perméabilité initiale élevée (900 environ) est isolant, ce qui permet d'éliminer les courants de Foucault, qui, aux fréquences envisagées viendraient diminuer la perméabilité apparente dans les barres de permalloy usuelles. Le noyau a 2 m de long, sa section est de 7,5 cm². Il est entouré par l'enroulement de la « sonde » qui comporte cinq bobines cylindriques de 5 000 spires chacune en fil de 1 mm. La self-inductance de la sonde munie de son noyau est d'environ 50 H.

3. La self-inductance élevée de ces bobines introduit dans l'ensemble sonde-fluxmètre, une résonance gênante à une fréquence de 4 Hz. Nous avons pu l'éliminer en introduisant des circuits correcteurs R_1C_1, R_2C_2 à l'entrée du fluxmètre (*fig.* 1). La capacité C_1 compense l'effet de la self de la sonde, la résonance étant amortie par la résistance R_1 ; le circuit R_2C_2 complète l'action du circuit R_1C_1 en aplatissant la courbe de réponse à l'extrémité supérieure de la bande passante.

Les circuits correcteurs utilisés ne modifient que très peu la sensibilité statique du fluxmètre qui possède une résistance d'entrée élevée. Nous avons ainsi obtenu une réponse constante à $\pm$ 3 dB près, de 100 s à 1/20e de seconde (*fig.* 2). Cette courbe a été tracée en créant des variations artificielles de champ à l'aide d'une bobine plate alimentée par un générateur très basse fréquence et placée à une distance de quelques mètres de la sonde.

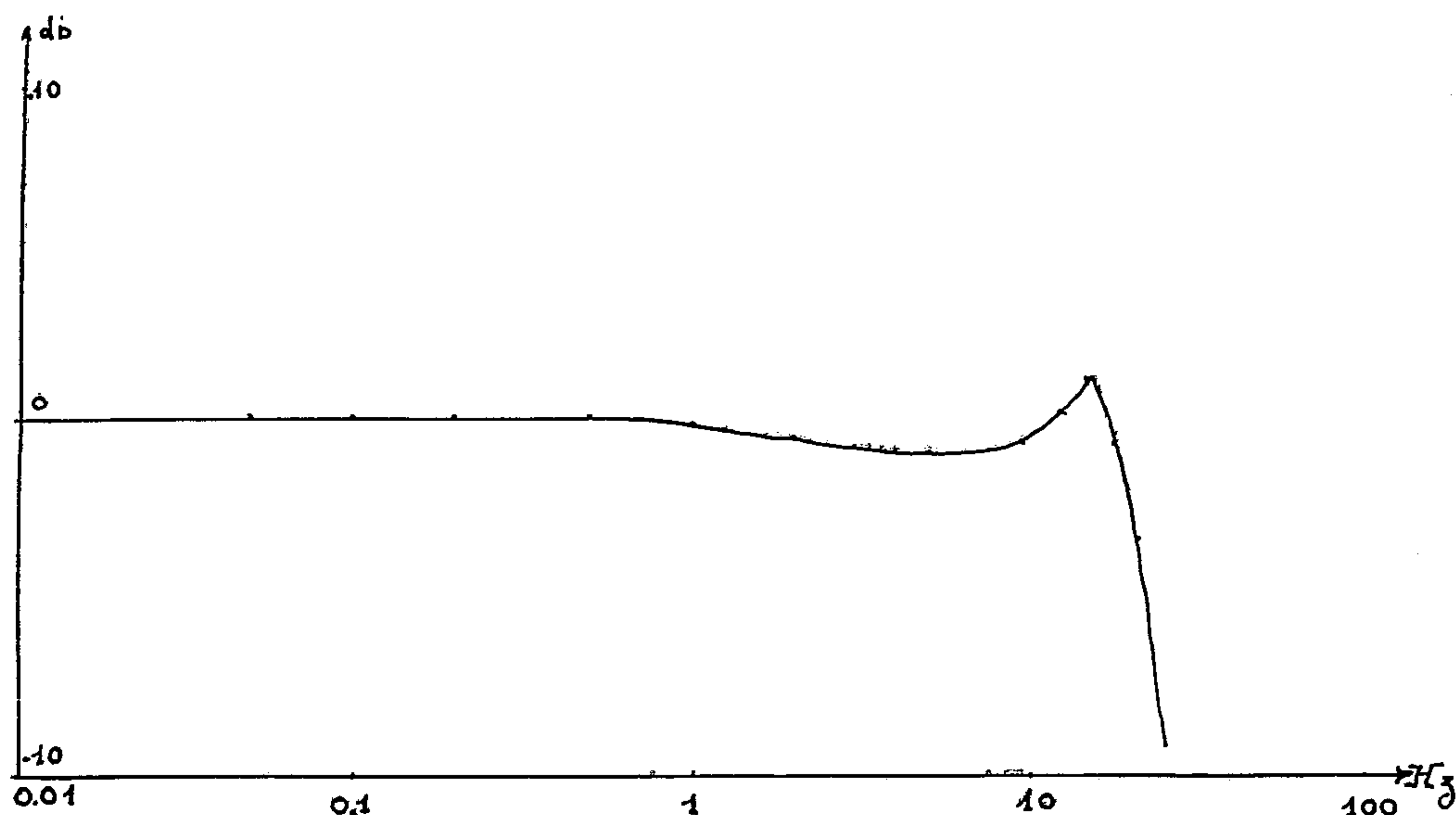


Fig. 2. — Indication du fluxmètre en fonction de la fréquence pour un champ alternatif constant.

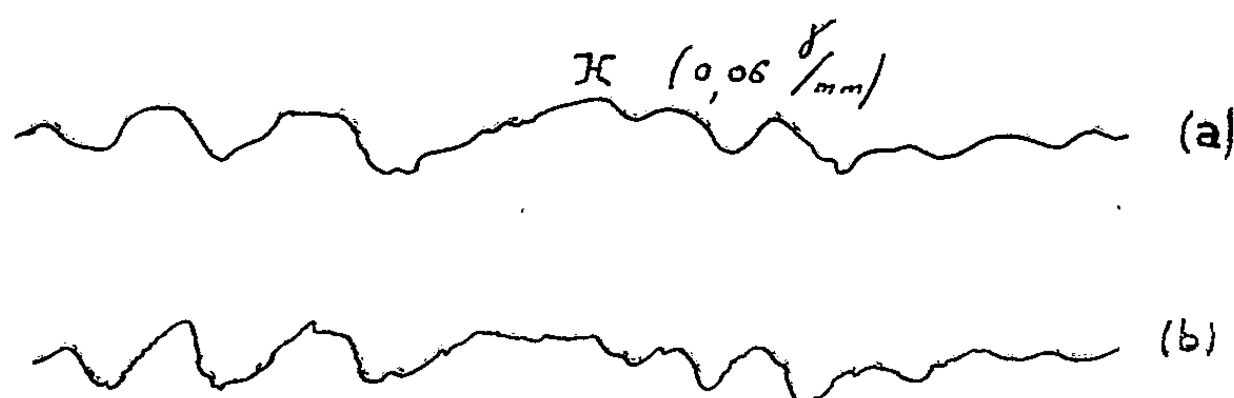


Fig. 3. — Comparaison des deux enregistrements :
a. barre-fluxmètre de M. Selzer;
b. fluxmètre électronique.
La vitesse de déroulement est de 30 mm/mn. La sensibilité est de 1/20 γ/mm.

4. Nous avons fait une étude comparative à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt, avec le dispositif « barres fluxmètres » mis au point par M. Selzer. Les sondes étaient disposées parallèlement au champ terrestre. Les résultats de cette comparaison sont donnés sur la figure 3. Nous obtenons les mêmes courbes dans la gamme des fréquences inférieures à 1 Hz ce qui montre la fidélité de notre dispositif. Les sensibilités d'appareils sont alors comparables (1/20 γ/mm).

5. Nous avons mesuré la sensibilité dans la gamme des fréquences élevées, par exemple aux environs de la fréquence 6 Hz, en filtrant la bande 6 ± 1 Hz avec un amplificateur sélectif dont le gain est d'environ 35. Nous éliminons ainsi les variations lentes qui, trop importantes, auraient gêné l'enregistrement. La sensibilité obtenue en créant des variations artificielles de champ à l'aide de la même bobine plate placée à plusieurs mètres de la sonde atteint 0,001 γ/mm pour un accident du champ assimilable à une oscillation à 6 Hz de longue durée. Mais il convient de noter que pour une oscillation de courte durée, la sensibilité est notablement réduite par le temps de réponse de l'amplificateur sélectif. A 6 Hz par exemple, le temps de montée est de 3 s et réduit la sensibilité à 0,002 γ/mm pour des oscillations durant 1 s.

Cette perte de sensibilité s'accentue lorsqu'on se déplace vers les fréquences basses (à 1 Hz le temps de montée est de 10 s).

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) E. THELLIER, *Annals of the international Geophysical Year*, 4-7, 1957, p. 255-280.

(2) E. SELZER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1422.

(3) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine*
et Laboratoire de Recherches de la R. N. U. R.)

PALÉONTOLOGIE. — *Une faune de vertébrés villafranchiens au Tchad.* Note de MM. **Jacques Abadie, Jacques Barbeau** et **Yves Coppens**, présentée par M. Jean Piveteau.

Deux gisements de vertébrés fossiles ont été découverts récemment dans l'extrême Nord du Mortcha (Territoire du Tchad). La présence d'*Archidiskodon africanavus* et d'*Hippopotamus* cf. *protamphibius* permettent de les attribuer au Villafranchien tout à fait inférieur.

C'est au cours de tournées dans la vaste zone sableuse du Nord Mortcha, au centre du Territoire du Tchad, que nous avons découvert les deux gisements de vertébrés fossiles qui font l'objet de cette Note. Ces gisements, aux conditions analogues, se situent, tous deux, au pied d'un ancien rivage, nommé « Goz-Kerki », qui s'étend sur près de 200 km, sans interruptions, de Moussoro (14e parallèle) à Koro-Toro (16e parallèle) et au-delà, surplombant le pays d'une quinzaine de mètres.

Le premier de ces gisements (J. A. et J. B., 1955) que nous baptiserons « Goz-Kerki » faute de toponyme plus précis, se trouve à 70 km à l'Est de la vallée majeure du Bahr-el-Gazal, un peu au-dessous du 16e parallèle. La dépression fermée où affleurent les ossements est constituée de sables argileux gris noir qui se pincent pour disparaître au pied de la rive sableuse.

Le deuxième (J. B., 1957) situé à 50 km de Koro-Toro, au lieu-dit Koulà, sur la piste d'Oum Chalouba, appartient à une région qui, en contrebas du rivage fossile, est, en majeure partie, recouverte de sable en placages minces ou en barkanes plus ou moins alignées. Des affleurements d'argile sableuse verte surmontée de diatomite percent cependant, çà et là, ce revêtement dont la surface est parsemée des débris d'un niveau de diatomite ferrugineuse. Enfin, des galets attestent partout du travail de l'eau [1].

La faune récoltée en 1955 au Goz-Kerki fut expédiée au laboratoire de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle à R. Lavocat qui, trop pris par de multiples travaux, a bien voulu en confier à l'un de nous (Y. C.) la détermination et l'étude. Celle récoltée en 1957 à Koulà fut directement apportée à ce dernier d'entre nous, cette année, au Muséum par l'auteur de la découverte.

Nous avons reconnu sept espèces dans le premier lot et cinq dans le second (dont quatre sont communes avec le premier) révélant l'âge villafranchien inférieur des gisements en cause, à première vue contemporains.

Ces espèces sont les suivantes :

Mammifères :

Proboscidiens : *Archidiskodon africanavus* Arambourg (gisements 1 et 2), *Archidiskodon recki* Dietrich (1 et 2);.

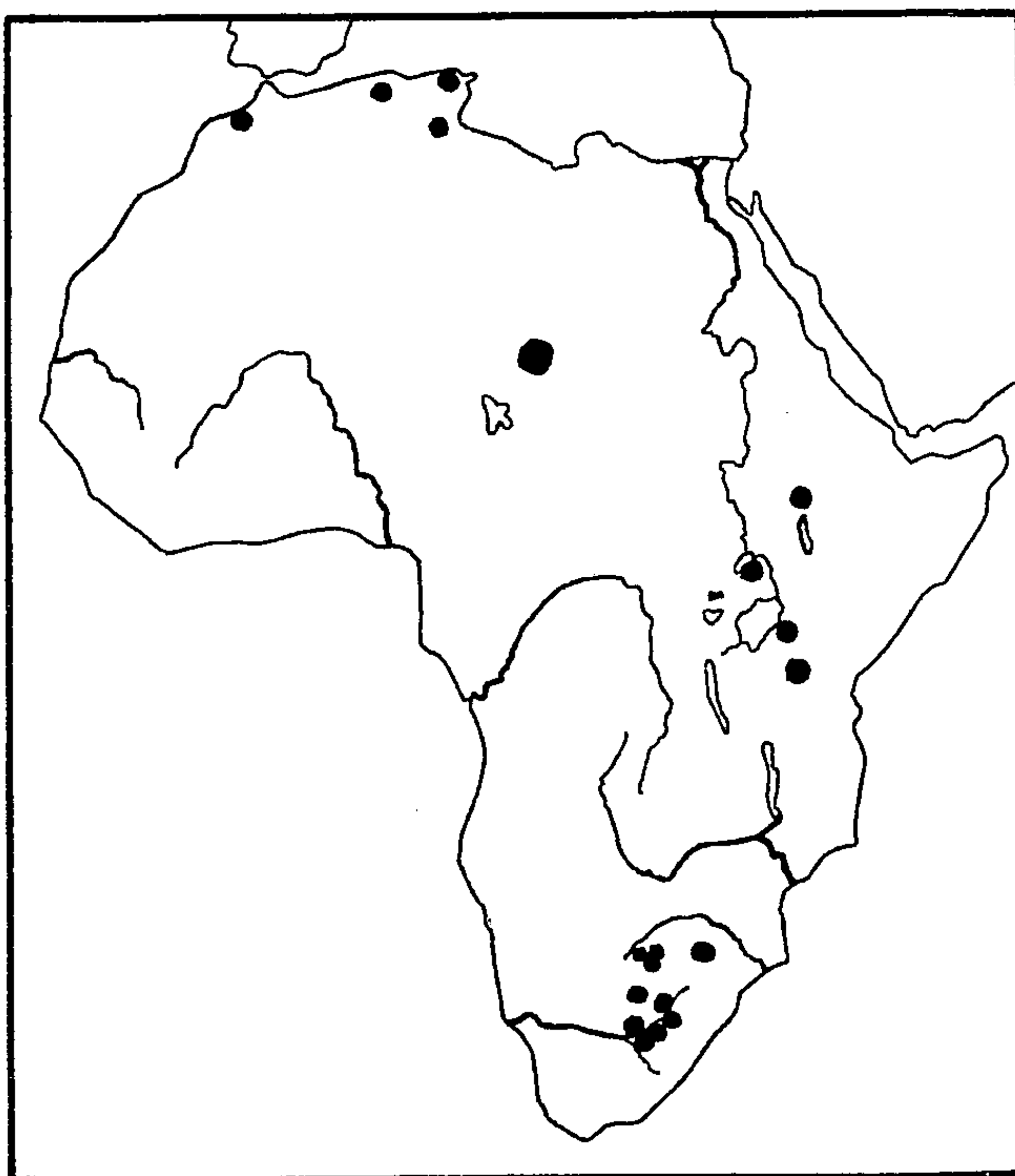
Périssodactyles : *Ceratotherium simum* Burchell (1 et 2);

Artiodactyles : *Hippopotamus* (*Tetraprotodon*) cf. *protamphibius* Arambourg (1 et 2),
Giraffa camelopardalis Linné (1),
Alcelaphus sp. (1);

Carnivores : *Hyæna* cf. *striata* Zimmermann (2);

Reptiles :

Crocodiliens : *Crocodilus* sp. (1 et 2).



Répartition géographique des gisements africains de vertébrés du Villafranchien inférieur.

Comme dans tous les gisements africains de la base du Villafranchien, nous nous trouvons en présence de cette cohabitation si caractéristique et si apparemment déroutante d'éléments anciens à affinité pliocène et d'éléments actuels.

Les Éléphants, appartenant, tous deux, au vieux groupe des *Archidiskodontes* et le petit Hippopotame tétraprotodonte représentent la partie ancienne de cette faune.

Toutes les pièces sont extrêmement fossilisées.

Les gisements du Tchad se parallélisent parfaitement avec les autres stations africaines du Villafranchien inférieur (*fig.*) réparties en trois groupes : Afrique du Nord : Fouarat au Maroc, Saint-Arnaud en Algérie, la Garaet Ichkeul et l'Aïn Brimba en Tunisie; Afrique orientale : l'Omo en Abyssinie, Kaiso en Uganda, Kanam au Kenya et Serengeti au Tanga-

nyika; Afrique du Sud : les terrasses les plus élevées des « Younger gravels » de la rivière Vaal et, peut-être, certaines grottes à Australopithèques.

Cet ensemble de gisements nous dessine, à l'aube du Quaternaire, l'image d'un continent habité par une faune qui apparaît absolument homogène (2), ce que ce premier point villafranchien fossilifère du centre africain ne fait que confirmer. Il a, en outre, le mérite d'établir un jalon dans nos connaissances entre les gisements d'Afrique du Nord et ceux d'Afrique orientale.

(1) Dans une publication sous presse, l'un de nous (J. B.), se basant sur la faune de ces gisements, tente une reconstitution des diverses variations climatiques et, par suite, des mouvements d'eaux qui marquèrent, au Quaternaire, les abords orientaux du lac Tchad.

(2) C. ARAMBOURG, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 17, 1948, p. 301-310.

PALÉONTOLOGIE. — *Le squelette des membres chez les Singes Cynomorphes.* Note de Mme **Renée V. Gabis**, présentée par M. Jean Piveteau.

Note préliminaire concernant une étude générale des différenciations morphologiques et anatomiques du squelette des membres des Singes Cynomorphes en relation avec le mode de vie.

Les Singes Cynomorphes ne comprennent qu'une famille, celle des Cercopithécidés, avec deux sous-familles :

1° les Semnopithécinés ou Colobinés, essentiellement arboricoles, avec les genres *Semnopithecus*, *Rhinopithecus*, *Simias*, *Nasalis* et *Colobus*.

2° les Cercopithécidés dont certains sont exclusivement arboricoles (*Cercopithecus*, *Cercocebus*), d'autres à adapatation arboricole moins exclusive (*Macaca*, *Cynopithecus*), d'autres enfin étroitement spécialisés dans le sens de la vie terrestre (*Papio*, *Mandrillus*, *Theropithecus*).

Aux deux modes de vie, arboricole et terrestre, correspondent des différenciations anatomiques et morphologiques du squelette des membres.

Nous avons étudié les proportions des membres sur des séries d'une trentaine d'individus environ. En effet, l'adaptation à la vie arboricole ou terrestre se traduit tout d'abord dans les proportions des membres.

Un avant-bras long, ou ce qui revient au même, un indice brachial élevé (supérieur à 100) se rencontre chez le Papio et le Théropithèque, un avant-bras court chez le Semnopithèque et le Macaque. Nous voyons donc que l'Homme et le Gorille ne sont pas, comme le pensait Schultz (¹), les seuls Primates chez lesquels le radius est relativement court.

Chez les formes quadrupèdes, un radius plus long que l'humérus représente sans doute une spécialisation, le radius plus court que l'humérus étant la condition originelle (Schultz) (¹). Une telle spécialisation s'accompagne d'un allongement du bras entier. Si l'on considère, chez les Singes Cynomorphes, les rapports des membres de devant et de derrière (indice intermembral), on constate que le membre antérieur est plus court que le postérieur, ou encore, que l'indice intermembral est toujours inférieur à 100.

Mais tandis que chez les Semnopithécinés le membre antérieur est nettement plus court ($i = 81$), chez les Babouins et les Théropithèques la différence est relativement peu sensible ($i = 94$).

L'indice crural est plus stable que l'indice brachial. On ne trouve pas de différences significatives entre quadrupèdes et arboricoles.

Par contre l'indice huméro-fémoral nous permet d'opposer nettement les formes très arboricoles (Semnopithèques, $i = 77$) aux formes terrestres (Théropithèques, $i = 92$).

Par ailleurs nous avons étudié en détail les proportions des os de la main et du pied. Nos résultats, portant sur les mêmes séries de Singes

Cynomorphes, nous permettent de distinguer le degré de vie arboricole suivant la longueur du pouce, des doigts.

Ainsi, la longueur des phalanges du troisième doigt est significative. Ce sont les Singes les plus arboricoles qui ont le troisième doigt le plus long. Nous avons la progression suivante : Semnopithécinés-Macaques Papio-Theropithecus.

Après avoir mis en évidence les rapports entre le mode de vie et les proportions des membres, nous avons appliqué les résultats de cette étude au cas d'un Singe fossile, le *Mesopithecus Pentelici* du Pontien de Pikermi (Grèce).

Ce Singe offre d'étroites ressemblances avec les Singes Cynomorphes arboricoles actuels. Il est difficile, étant donné le nombre restreint de certains os du squelette de rapprocher *Mesopithecus* de tel ou tel genre précis. Il semble cependant que ce Singe fossile, tout en restant, pour un certain nombre de caractères, un intermédiaire entre les deux genres Macaque et Semnopithèque, ressemblerait davantage par les proportions des os des membres, au Macaque actuel.

(1) *Human Biology*, 2, nº 3, 1930, p. 303-438.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'amphotéricine* B *sur le comportement des protéines et des acides nucléiques au cours de la croissance de* Candida albicans. Note de M. **Léon Hirth**, Mlle **Geneviève Lebeurier** et M. **Édouard Drouhet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

C. albicans se développant sur un milieu synthétique additionné de 0,2 μg d'amphotéricine/ml a une croissance ralentie par rapport à celle des témoins. L'étude comparée des variations des teneurs en protéines et en acides nucléiques des levures traitées et témoins au cours de leur croissance permet de penser que l'amphotéricine agit en inhibant la synthèse des ARN et celle des réserves.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons rapporté l'augmentation de la respiration qui se produit chez les levures du genre *Candida* lorsqu'on les soumet à l'action de l'amphotéricine B. Il pouvait être intéressant de rechercher l'explication de ce phénomène en essayant de le relier à des modifications induites par l'amphotéricine dans le métabolisme des protéines, des acides nucléiques ou des réserves.

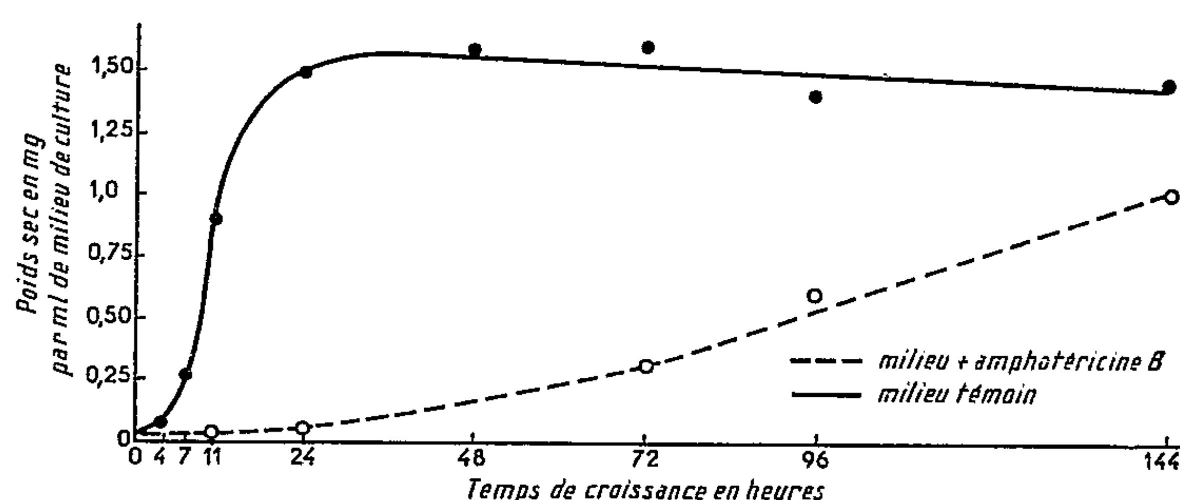


Fig. 1. — Croissance de *C. albicans* exprimée en fonction du poids sec.

Conditions expérimentales. — Des fioles de Fernbach contenant 400 ml d'un milieu précédemment décrit ([1]), mais renfermant seulement 1 % de glucose, sont ensemencées de manière à obtenir au départ 3.10^6 levures par millilitre de milieu. Les fioles sont disposées à 34° et agitées à la fréquence de 100 oscillations/mn. Des expériences préliminaires nous ont montré que l'amphotéricine ajoutée dès le début de l'expérience, à la concentration de 0,2 μg par millilitre de milieu, permettait d'obtenir, après plusieurs jours, une croissance qui se rapprochait de celle atteinte par les levures témoins au moment où commence la phase stationnaire. Cette concentration a été utilisée dans les expériences décrites ci-dessous.

Des prélèvements sont effectués dans chaque fiole aux intervalles indiqués sur les figures 1, 2, 3 et 4. Pour chacune des mesures effectuées, on évalue sur des parties aliquotes le nombre des cellules, le poids sec ainsi que l'azote protéique (NP), les acides ribonucléiques (ARN) et désoxyribonucléiques (ADN) contenus dans les levures. L'azote protéique est dosé par la méthode de Kjeldahl après traitement du matériel fongique avec de

l'alcool à 70 %. Les ARN et les ADN sont mesurés spectrophotométriquement dans les extraits perchloriques obtenus en utilisant la technique d'Ogur et Rosen ([2]).

Résultats. — Les figures 1, 2, 3 et 4 résument les résultats obtenus :

La figure 1 montre qu'à la concentration d'amphotéricine employée (qui est environ 250 fois moindre que celle qui augmente la respiration), on obtient un déphasage important de la croissance pondérale des levures.

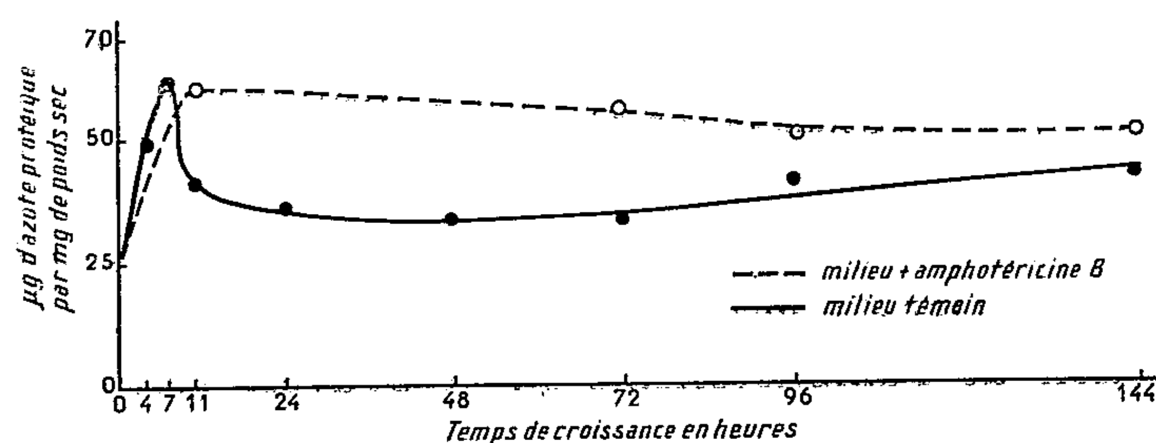


Fig. 2. — Évolution de l'azote protéique (NP) au cours de la croissance de *C. albicans*.

La figure 2 indique, qu'à des temps semblables, les levures traitées sont toujours plus riches en NP que les levures témoins, si ce constituant est exprimé en fonction du poids sec. Cependant si l'on admet qu'après 144 h de culture les levures poussant en présence d'amphotéricine approchent de la fin de la phase exponentielle de leur croissance (*fig.* 1), on voit, qu'en réalité, l'action de l'antifongique se traduit par une inhibition faible, mais nette de la synthèse des protéines au cours de cette phase.

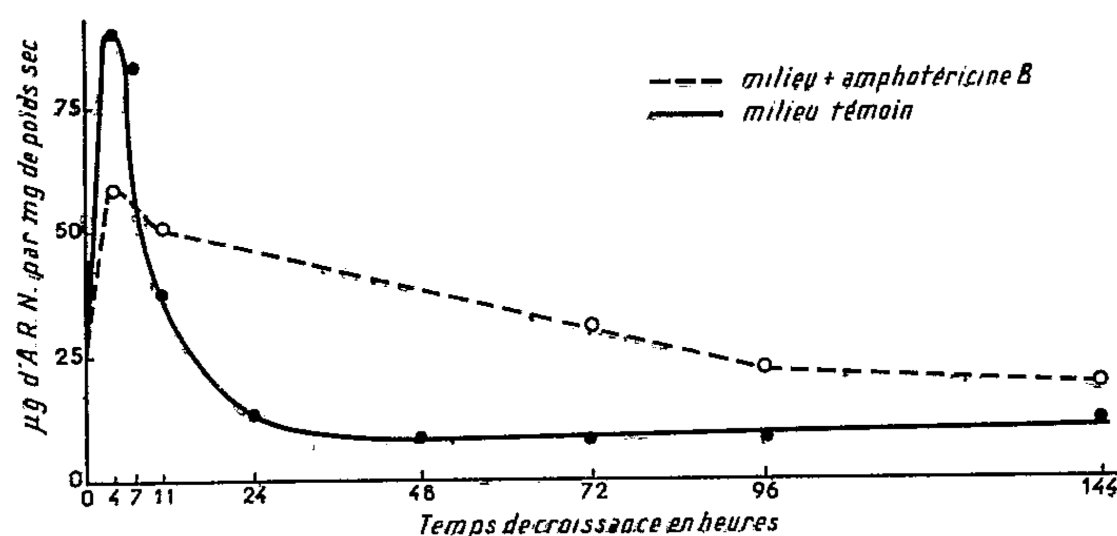


Fig. 3. — Évolution des acides ribonucléiques (ARN) au cours de la croissance de *C. albicans*.

La figure 3 montre une inhibition importante de la synthèse des ARN, en dépit d'une richesse relative plus grande des levures traitées en ces constituants par rapport aux témoins. Si, à des moments comparables de la croissance on examine les valeurs des rapports ARN/NP obtenus pour les cultures témoins et traitées, cette inhibition de la synthèse des ARN par l'amphotéricine apparaît encore plus nettement.

La figure 4 indique que la synthèse des ADN subit une inhibition sensiblement moins accentuée que celle qui affecte la synthèse des ARN.

On remarque que la valeur du rapport ARN/ADN des témoins est de l'ordre de 10, *C. albicans* est donc moins riche en ARN que *Saccharomyces cerevisiæ*.

Des résultats exposés on peut déduire :

1° que l'aphotéricine B a une action sur le métabolisme des protéines et des acides nucléiques des levures soumises à son influence. L'étude des courbes montre, en effet, qu'il ne s'agit pas d'un simple décalage de la croissance par rapport à celle des témoins;

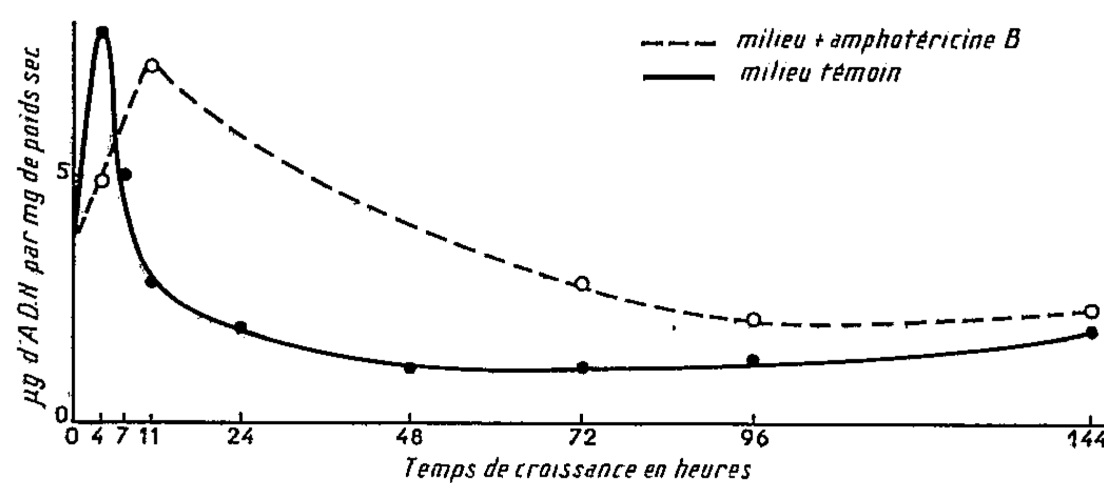


Fig. 4. — Évolution des acides désoxyribonucléiques (ADN) au cours de la croissance de *C. albicans*.

2° que la richesse relative en NP, ARN et ADN des levures traitées par rapport aux témoins implique une inhibition de la synthèse des réserves par l'amphotéricine : inhibition apparaissant nettement entre 24 et 48 h de culture.

Les levures, et notamment *C. albicans*, étant riches en polyphosphates, nous avons étudié l'influence de l'amphotéricine B sur la synthèse de ceux-ci. Les résultats obtenus seront exposés dans une prochaine publication.

En résumé : l'amphotéricine B semble agir en inhibant la synthèse des acides ribonucléiques et des réserves chez *C. albicans*.

(1) E. DROUHET, L. HIRTH et G. LEBEURIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2416.
(2) M. OGUR et G. ROSEN, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Action de l'azoture de sodium sur les mouvements d'ouverture et de fermeture des stomates.* Note de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

On montre que l'azoture de sodium considéré comme inhibiteur de l'absorption « active » de l'eau s'oppose à l'ouverture des stomates de *Veronica beccabunga*. D'autre part, il n'empêche pas la fermeture des stomates ouverts. Ces faits sont en désaccord avec l'hypothèse de Williams d'après laquelle la fermeture serait la « phase active ».

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons montré que l'azoture de sodium (AS) empêche les stomates de *Pelargonium zonale* de s'ouvrir, ce qui pourrait être invoqué en faveur de l'idée que le mouvement d'ouverture est un mouvement métabolique ou « actif ». Plus tard Stålfelt ([2]), de son côté, a constaté que le AS empêche les stomates ouverts de *Vicia faba* de se fermer, et ceci viendrait à l'appui de l'hypothèse de Williams ([3]) qui regarde au contraire le mouvement de fermeture comme « actif », le mouvement d'ouverture étant passif. Tout récemment, dans deux excellentes mises au point sur la physiologie des stomates, Haupt ([4]) et Ketellapper ([5]) discutent nos résultats et considèrent qu'étant donné l'importance de cette question il serait nécessaire d'entreprendre d'autres recherches.

Pour ces nouvelles expériences nous avons choisi *Veronica beccabunga* L. Les stomates de l'épiderme supérieur de cette plante ne perdent pas leur motilité si les feuilles sont maintenues flottantes sur l'eau. On les laisse ainsi d'abord 48 h à l'obscurité pour assurer la fermeture, puis on les répartit en deux lots : le premier est encore laissé sur l'eau tamponnée à pH 6,5 et constitue le témoin, le deuxième est placé sur des solutions de AS de diverses concentrations au même pH et les deux lots sont éclairés pendant quelques heures. Les résultats de cette série d'expériences sont résumés dans le tableau ci-joint.

Concentration de la solution du AS (%).	Pourcentage des stomates ouverts.	Ouverture de l'ostiole en % de l'ouverture maximale.
Eau tamponnée	87	100
0,01	80	86
0,02	72	63
0,03	40	28
0,04	22	5

Comme on le constate, le AS empêche nettement l'ouverture des stomates de *Veronica beccabunga*, ce qui confirme nos résultats antérieurs sur *Pelargonium* ([1]). L'effet devient surtout sensible à partir de la concentration de 0,02 %. Cette absence du mouvement d'ouverture ne doit pas cependant être regardée comme le résultat d'une lésion, bien que AS se

comporte en général comme toxique. Si, en effet, on maintient les feuilles pendant plusieurs heures sur une solution de AS à 0,03 % et qu'on les place ensuite sur de l'eau, à la lumière, pendant un temps suffisant, les stomates s'ouvrent légèrement. On peut donc supposer que le AS a empêché l'ouverture par l'un des mécanismes inhibiteurs qu'on lui attribue généralement : blocage de la cytochrome oxydase, perturbation de la phosphorylation, etc.

On pourrait aussi supposer que l'absence de l'ouverture des stomates en présence du AS est due au fait que ce corps est un inhibiteur de la photosynthèse ([6]), ([7]), ([8]). On sait, en effet, que c'est principalement par l'intermédiaire de la photosynthèse que se réalise l'ouverture. Pour résoudre cette question nous avons placé des feuilles de *Veronica beccabunga* d'une part, sur une solution de AS à 0,03 %, et d'autre part, sur l'eau, l'atmosphère en contact avec les liquides étant dépourvue de gaz carbonique. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-joint.

Concentration de la solution de l'azoture de sodium.	Variations de l'ouverture de l'ostiole (μ).
Eau tamponnée	5,5
0,02	2
0,03	1

Ces expériences montrent que le AS peut empêcher l'ouverture des stomates autrement qu'en inhibant la photosynthèse.

D'autre part, le AS fait aussi *fermer les stomates ouverts*. Si l'on place les feuilles de *Veronica beccabunga* préalablement éclairées pendant plusieurs heures ou maintenues en absence de CO_2, et ayant les stomates ouverts sur une solution de AS à 0,02 %, les stomates se ferment au bout de quelques heures.

En définitive, nos expériences montrent nettement que le AS empêche, d'une part les stomates fermés de s'ouvrir, et, d'autre part, ne permet pas aux stomates ouverts de se maintenir à l'état turgescent. Cette action peut être regardée comme étant en rapport avec l'inhibition de l'un des mécanismes impliqués dans l'absorption « active » de l'eau ou peut-être aussi d'une modification protoplasmique de nature « structurelle ».

(1) I. Mouravieff, *Le Botaniste*, 40, 1956, p. 195-208.
(2) M. G. Stalfelt, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 572-773.
(3) W. T. Williams, *J. Exp. Bot.*, 5, p. 343-352.
(4) W. Haupt, *Fortschr. der Botan.*, 20, 1958, p. 281-304.
(5) H. J. Ketellapper, *Amer. J. Bot.*, 46, 1959, p. 225-231.
(6) H. Gaffron, *Ann. Rev. Biochem.*, 8, 1939, p. 483-502.
(7) E. C. Wassink, E. Katz et R. Dorrestein, *Enzymologia*, 10, 1942, p. 285-354.
(8) F. D. H. Macdowall, *Plant Physiol.*, 24, 1949, p. 462-480.

AGRONOMIE. — *Interdépendance des éléments de la nutrition minérale des végétaux. Méthode d'étude des fumures.* Note (*) de M. **Louis Richard**, présentée par M. Roger Heim.

Physiologistes et agronomes ont toujours cherché à préciser le mode d'action de chacun des éléments de la nutrition minérale. A la fin du XIX[e] siècle, Liebig proposa la loi du minimum : dans un milieu donné l'apport de chaque élément provoque une augmentation proportionnelle du rendement jusqu'à une limite qui lui est propre au-delà de laquelle son effet s'annule. Très rapidement dans l'un et l'autre domaine les expérimentateurs remarquèrent que les constituants du milieu nutritif n'avaient pas une action indépendante sur la végétation. Faut-il pour cela rejeter la loi du minimum et abandonner la notion de niveau critique pour chaque élément.

Nous voudrions montrer que loi du minimum, niveau critique et concentration relative optimale ne sont que des aspects particuliers d'un phénomène plus général qui est l'interdépendance des éléments de la nutrition minérale.

L'étude de l'action conjuguée de deux éléments, N et P par exemple, exigerait pour être complète que leurs variations soient indépendantes; mais cette condition ne peut être retenue en raison de la multitude des formules possibles. Il est donc nécessaire de limiter ces variations en maintenant, soit N ou P constant, soit leur somme N + P. L'une et l'autre option sont également valables *a priori*.

Les agronomes expérimentent d'une façon très générale en faisant varier un élément, l'effet des autres éléments étant maintenu constant. La courbe de variation du rendement correspond sensiblement à la loi de Mitscherlich, $dy/dx = (A - y)\,C$, forme mathématique de la loi du minimum (*fig.* 1).

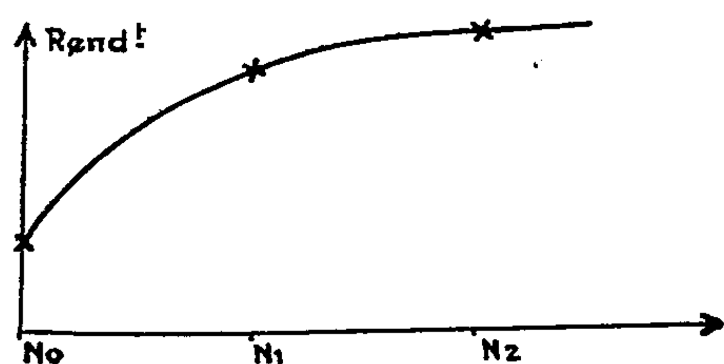


Fig. 1.

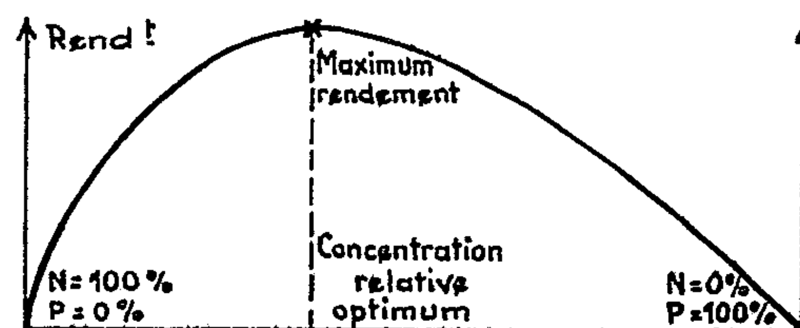


Fig. 2.

Les exemples d'études à somme constante de deux éléments sont assez rares dans la littérature. Les travaux récents de Homes, de l'Université de Bruxelles, présentent à ce sujet un grand intérêt. La réponse d'un végétal aux variations des concentrations relatives de deux éléments a pu être mise en évidence avec beaucoup de netteté (*fig.* 2).

Nous sommes donc en présence de deux types de réaction, courbe de Mitscherlich et courbe en cloche correspondant aux deux modes d'investigation examinés.

Toutes les combinaisons existant entre N et P peuvent s'inscrire dans un système de coordonnées NOP. Pour étudier les relations entre ces éléments nous pouvons, comme nous l'avons vu, maintenir l'un de ceux-ci constant. Les différents traitements réalisés seront alors situés sur une parallèle (D) à l'un des axes. Par ailleurs si nous maintenons N + P constant les traitements seront situés sur une perpendiculaire (*d*) à la bissectrice de l'angle NOP (*fig.* 3).

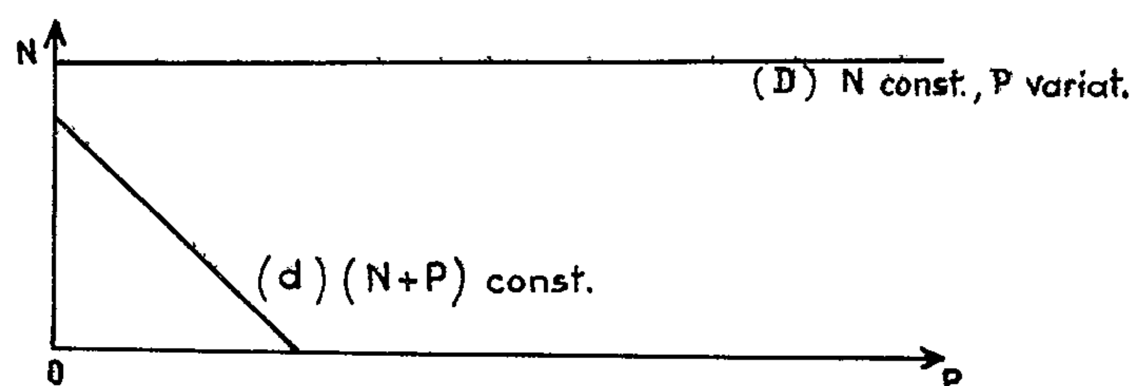


Fig. 3.

A chacun des points du plan NOP correspond un rendement particulier qui peut être porté perpendiculairement à ce plan. L'ensemble de ces rendements détermine une surface de réponse qui s'appuie sur les axes ON et OP; les rendements des points situés sur ces axes étant nuls en raison de l'absence de l'un des deux éléments.

Les courbes de rendement obtenues dans les deux modes d'investigation correspondent à des coupes réalisées dans la surface de réponse perpendiculairement au plan NOP suivant les droites (*d*) et (D).

Le maximum de rendement constaté lorsque les concentrations des deux éléments varient à l'intérieur d'une somme constante se situe sur la ligne de crête de la surface de réponse. Cette ligne de crête est le lieu des rendements maximaux lorsque la somme des deux éléments varie. La projection de cette ligne sur le plan NOP détermine les concentrations optimales à respecter entre ces deux éléments (*fig.* 4).

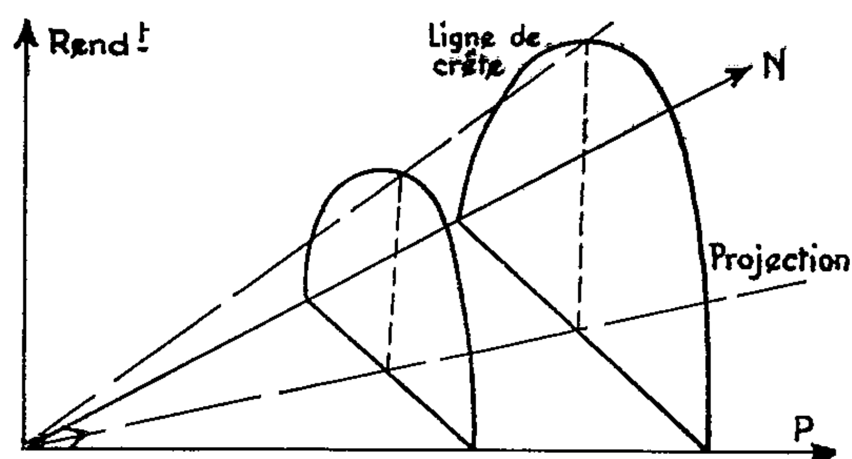


Fig. 4.

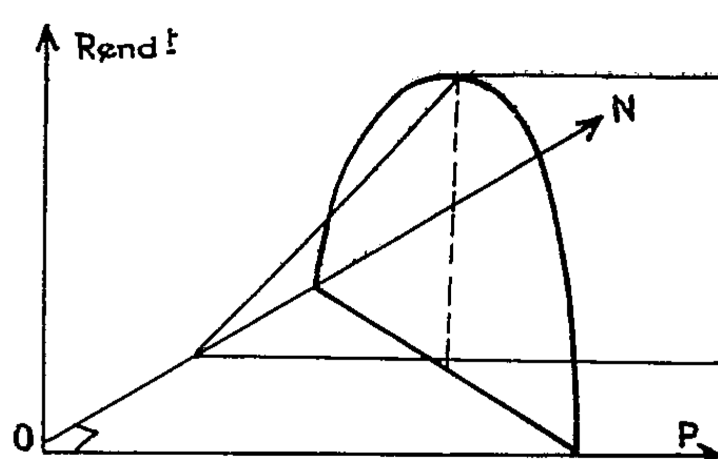


Fig. 5.

Lorsque l'on maintient un élément constant, l'autre élément étant variable, c'est-à-dire quand on pratique une coupe dans cette surface de réponse perpendiculairement au plan NOP et parallèlement à l'un des axes ON ou OP, il est bien évident que les rendements seront croissants jusqu'à la rencontre de la ligne de crête et seront ensuite sensiblement constants; nous retrouvons la courbe de Mitscherlich (*fig.* 5).

Il y a donc une correspondance certaine d'une part entre le terme A de la loi de Mitscherlich et le maximum de rendement de la courbe obtenue à somme constante et, d'autre part, entre le point critique de la loi du minimum et la concentration relative optimale.

L'interdépendance des éléments de la nutrition minérale est un phénomène très général matérialisé par une surface de réponse sur laquelle il est possible d'inscrire les réactions du végétal aux traitements des divers modes d'investigation. Cette interdépendance sera d'autant plus étroite que la ligne de crête sera plus prononcée.

La détermination du lieu des concentrations relatives optimales à respecter entre deux éléments doit être le but de toute étude de fumure minérale. Nous avons vu que deux modes d'investigation s'offraient à l'agronome; à notre avis, il paraît plus logique de retenir la méthode à somme constante mettant en évidence la ligne de crête d'une façon très nette grâce à l'incidence des coupes pratiquées dans la surface de réponse. Une méthode d'étude des fumures minérales a été mise au point suivant cette conception. Elle repose essentiellement sur la détermination des courbes de rendement en fonction des concentrations relatives de deux éléments. Pour une dose d'engrais donnée, $NO_3 + PO_4 = 10\,000$ équiv/ha par exemple, quatre concentrations relatives différentes sont éprouvées donnant lieu à un certain nombre de répétitions sur le terrain. Un calcul de régression permet d'étudier la liaison existant entre les rendements et les concentrations relatives. L'expérience nous a montré que l'ajustement à une courbe du deuxième degré était satisfaisant. La détermination du maximum de la courbe est immédiate et permet de connaître la concentration relative optimale à respecter entre deux éléments pour une dose d'engrais donnée. M. Vessereau, Professeur à l'Institut de Statistique de l'Université de Paris, nous a établi le mode de calcul de l'erreur commise sur la détermination du maximum. Les nombreux essais réalisés sur les stations de l'Institut de Recherches du Coton et des Textiles exotiques nous ont montré que cette erreur est faible, de l'ordre de $\pm 5\%$ lorsque le nombre de répétitions sur le terrain s'élève à 8.

(*) Séance du 1er juin 1959.

ENTOMOLOGIE. — *La structure du cerveau de* Trinervitermes tchadensis *Sjöstedt en rapport avec le polymorphisme.* Note de M. **Habib A. Zuberi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant étudié la structure du cerveau et plus particulièrement ses connexions fibrillaires chez l'*Ancistrotermes latinotus* Silv. et *A. crucifer* Sjöst., j'ai essayé de comparer cette structure avec celle du cerveau de *Trinervitermes tchadensis* Sjöst. Dans ma Note précédente (1), j'ai décrit en détail les divers connectifs et connexions fibrillaires. Je me propose de montrer ici les principales modifications qui affectent les divers organes du cerveau. Je laisserai de côté les connexions fibrillaires.

Trinervitermes tchadensis manifeste un polymorphisme très accentué. Outre les adultes et les nymphes, on trouve deux catégories de soldats et des ouvriers de grande et petite taille. Le développement des castes a été étudié par Noirot (2). Les soldats, du type nasutus, sont caractérisés par l'énorme développement de la glande frontale. De ce fait, le cerveau bascule vers l'avant et se trouve rejeté ventralement; en même temps, ses deux parties latérales tendent à s'écarter. Chez les soldats, les corps pédonculés sont ainsi plus éloignés l'un de l'autre. Chez le petit ouvrier, la glande frontale est moins développée que celle du soldat. Chez le grand ouvrier et la nymphe, elle est très peu développée.

Les corps pédonculés sont formés des éléments habituels, décrits en particulier par Thompson (3) chez *Reticulitermes flavipes* et par Hanström (4) chez *Termopsis nevadensis*; leur trajet est schématisé dans la figure 1.

Les deux calices d'un même côté sont étroitement accolés chez toutes les castes. Les pédonculi, chez la nymphe et l'ouvrier, se dirigent ventralement et vers le plan médian; ils sont plus inclinés chez la nymphe, étant presque horizontaux au-dessous du corps central. Chez le soldat, ils descendent vers le corps central en formant une large courbure convexe vers l'extérieur.

Les branches postérieures sont inclinées chez les soldats et se rapprochent des deux côtés du corps central. Ces racines se recourbent de manière tout à fait curieuse; elles décrivent, à leur jonction avec les pédonculi, des trajets en forme d'S. Une telle jonction des racines postérieures n'a jamais été observée chez les Termites.

Les racines postérieures de la nymphe et de l'ouvrier sont droites et plus proches l'une de l'autre, atteignant le corps central en son milieu, près de ses tubercules. Dans ces deux dernières castes, ces racines ne se prolongent pas jusqu'à la paroi du neurilemma; elles s'arrêtent au niveau du pont postérieur (commissure cérébrale inférieure) qui a la forme typique d'un U renversé (Ո). Chez les soldats cependant, les racines postérieures

atteignent la paroi du neurilemma. Thompson a confondu les tubercules du corps central avec les racines centrales « Central body roots », mais ces tubercules appartiennent indubitablement au corps central chez les *Trinervitermes*.

De telles différences dans la structure des corps pédonculés entre les diverses castes de même espèce ont été également signalées chez d'autres Termites. Holmgren ([5]), par exemple, chez *Nasutitermes chaquimayensis* et *N. rippertii*, a remarqué que les corps pédonculés du soldat et de l'ouvrier étaient réunis sur le plan médian, tandis que ceux de l'imago étaient séparés.

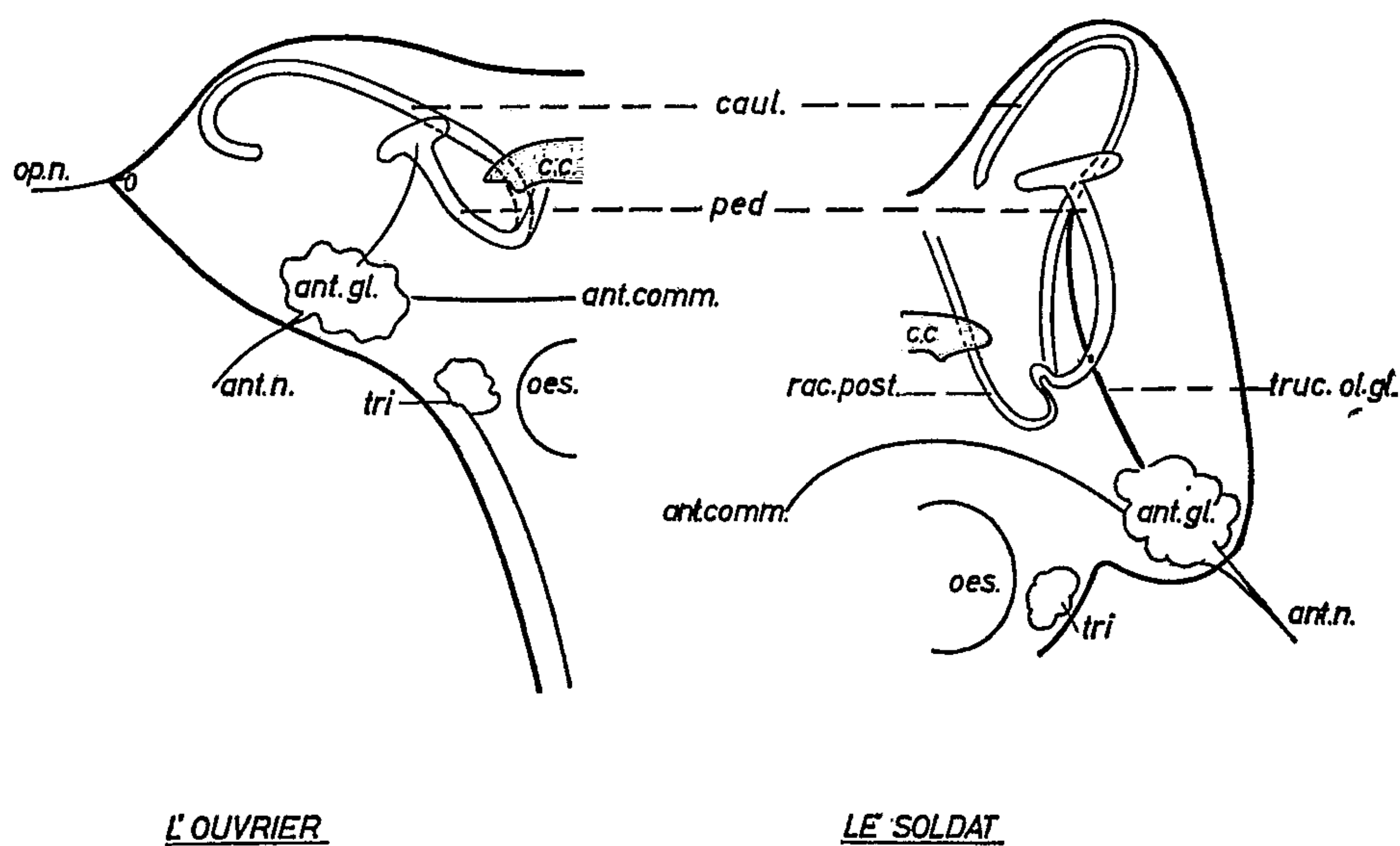


Fig. 1. — *Trinervitermes tchadensis* Sjöstedt.
(Diagramme schématique.)

Ant. comm., commissure antennaire; *ant. gl.*, glomeruli antennaire; *ant. n.*, nerf 'antennaire; *caul.*, cauliculus; *c. c.*, corps central; *œs.*, œsophage; *op. n.*, nerf optique; *ped.*, pédonculus; *rac. post.*, racine postérieure; *tri.*, tritocérébron; *trac. ol. gl.*, tractus olfacto-globularis.

Nos observations, faites sur un genre voisin, sont différentes de celles de Holmgren; dans aucune caste, les pédoncules ne se réunissent sur la ligne médiane.

Les globuli sont plus développés chez les nymphes, moins chez les ouvriers et encore moins chez les soldats.

Le cauliculus a la forme habituelle chez les ouvriers et les nymphes : partant de l'extrémité postérieure du pedonculus, il se dirige dorsolatéralement au-dessus des globuli, atteignant presque la paroi du neurilemma, où il se courbe un peu vers l'arrière. Chez les soldats, le caudiculus a une forme très particulière; partant de l'extrémité postérieure du pedonculus, il se dirige dorsolatéralement au-dessus des globuli, là il se recourbe vers l'intérieur. Cette courbure diffère de la courbure normale tournée vers l'extérieur. Un tel cauliculus n'a jamais été observé auparavant.

Les trois parties du lobe optique, ainsi que le nerf optique, sont bien développés chez les nymphes. Chez les grands et les petits ouvriers, la masse optique est réduite, de même que les nerfs optiques. Chez les soldats, de lobe est encore plus réduit et le nerf optique disparaît. Les deux ocelles et les nerfs ocellaires sont bien développés chez les nymphes. Ni les ocelles, ni les nerfs ocellaires ne sont présents chez les ouvriers et les soldats.

Les glomeruli antennaires sont très développés chez les grands ouvriers; ils sont plus courbés ventrolatéralement chez les soldats et moins grands. Chez les nymphes, ils occupent un volume plus faible encore. Les nerfs antennaires sont plus développés dans ces deux premières castes que dans la dernière.

La commissure antennaire, très convexe chez les soldats, est presque droite chez la nymphe et l'ouvrier. Le tractus olfacto-globularis, chez les soldats, côtoie le cauliculus et se prolonge ventrolatéralement. Il est plus recourbé que chez les ouvriers et les nymphes. A cause de sa proximité avec le cauliculus, le tractus olfacto-globularis, chez les soldats, donne l'impression que le cauliculus est dédoublé; mais une étude comparative des séries infirme cette hypothèse.

(1) H. A. Zuberi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 288.
(2) Ch. Noirot, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 11e série, 1955.
(3) C. B. Thompson, *J. comp. Neur.*, 23, 1913 et 26, 1916.
(4) B. Hanström, *Z. Morph. u. Okol.*, 19, 1930; *Kungl. sv. vet. Akad. Hdl.*, 18, no 8, 1940.
(5) N. Holmgren, *Kungl. sv. vet. Akad. Hdl.*, 44, no 3, 1909.

CYTOLOGIE. — *L'évolution de l'ergastoplasme dans les spermatides d'Ascaris.* Note de M. **Pierre Favard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait depuis les travaux de Van Beneden et Julin [1] que les jeunes spermatides d'*Ascaris megalocephala* éliminent peu après leur formation une partie de leur cytoplasme. Elles expulsent ainsi une petite boule cytoplasmique de 5 μ de diamètre environ : le cytophore des auteurs classiques. Les étapes de ce phénomène se suivent très bien le long du tube testiculaire et ont même été observées *in vivo* par Tretjakoff [2].

Utilisant la technique de Unna avec contrôle à la ribonucléase, Pasteels [3] a montré que le cytophore est très riche en acide ribonucléique et qu'il s'agit en fait d'une élimination massive du matériel basophile de la jeune spermatide. Après le rejet du cytophore, la spermatide ne montre plus trace de basophilie [3], [4].

Au microscope électronique les diverses phases de l'élimination du cytophore nous ont montré un très bel exemple d'évolution continue de l'ergastoplasme dont l'ultrastructure se transforme sans cesse.

Dès la fin de la seconde division de maturation, alors que les deux chromosomes terminent leur ascension polaire, on voit s'édifier dans le cytoplasme marginal de la spermatide un premier type de structure (*pl.* I). Il s'agit d'un système de lames et tubules formant un réseau lâche, sans grains de Palade étroitement associés : c'est la structure du « *reticulum endoplasmique* » des auteurs américains [5].

Puis lorsque les chromosomes se tassent au pôle pour donner le noyau de la spermatide, la structure en reticulum se transforme en système plus ordonné de lames parallèles ou concentriques (*pl.* II). Entre ces lames apparaissent des grains de Palade dont la densité devient suffisamment importante pour donner à ces zones marginales de la spermatide un aspect beaucoup plus sombre que le reste du cytoplasme de la cellule. Cette structure de lames et de grains associés est caractéristique d'un *ergastoplasme organisé.*

Dispersé d'abord en quelques zones corticales, l'ergastoplasme se développe pour former une large calotte à l'un des hémisphère de la cellule (*pl.* II, *fig.* 2). L'apparition des grains de Palade dans ces zones au voisinage des lames ne semble pas provenir de migrations de grains préexistants dans le cytoplasme de la jeune spermatide; ceux qui se trouvent dispersés dans la masse cytoplasmique centrale semblent disparaître tandis que se forment de nouveaux grains en périphérie.

L'apparition de l'ergastoplasme en bordure de la spermatide s'accompagne d'un changement notable des *tensions superficielles* de la cellule dans ces régions. La preuve en est fournie par les nombreuses microvillosités qui apparaissent en surface alors que les autres parties de la cellule en

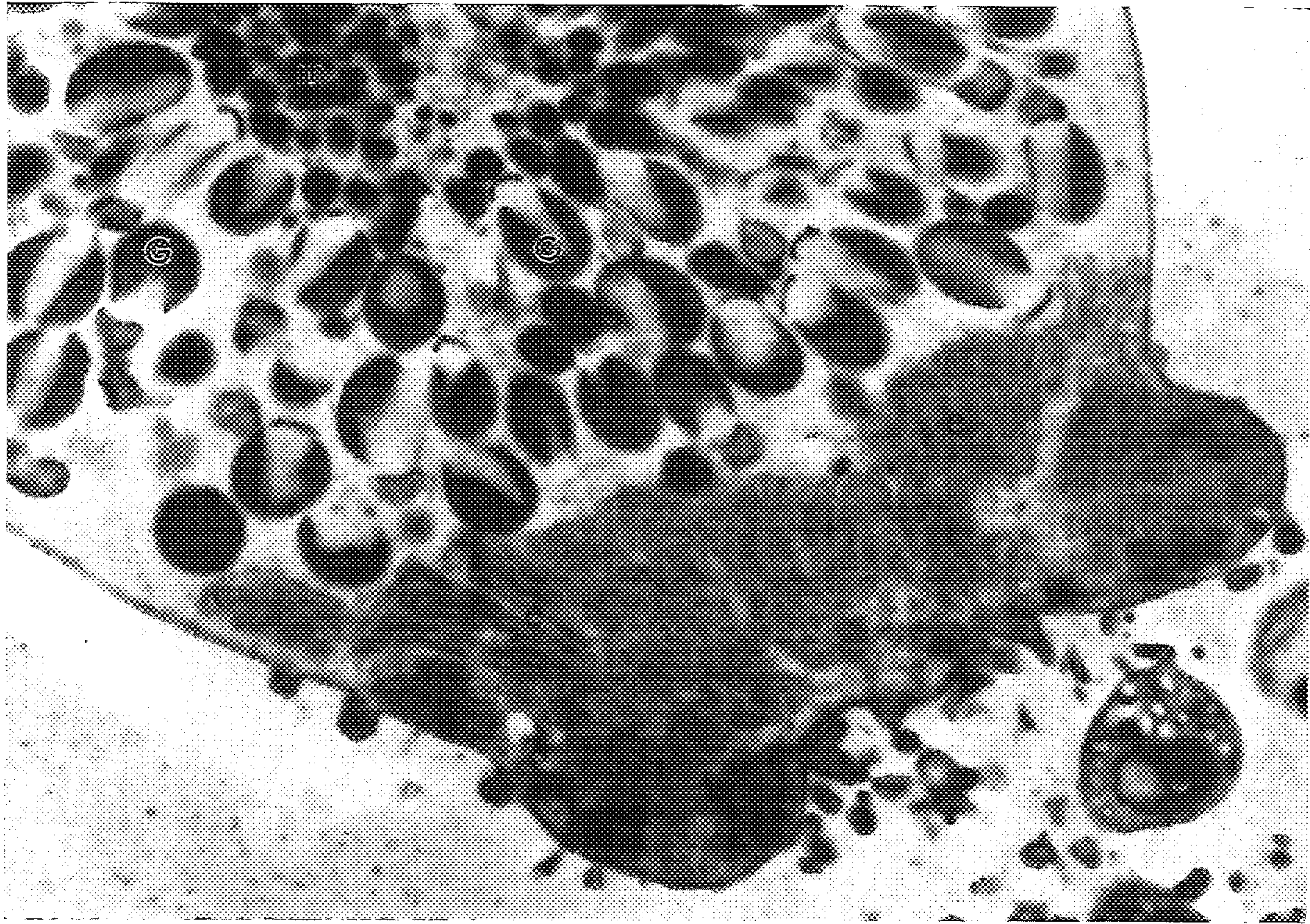

μ
v
v
Ch
Ch
e
e
e
G
G
G
f
m
m
m
c

PLANCHE II.

1

2

PLANCHE III.



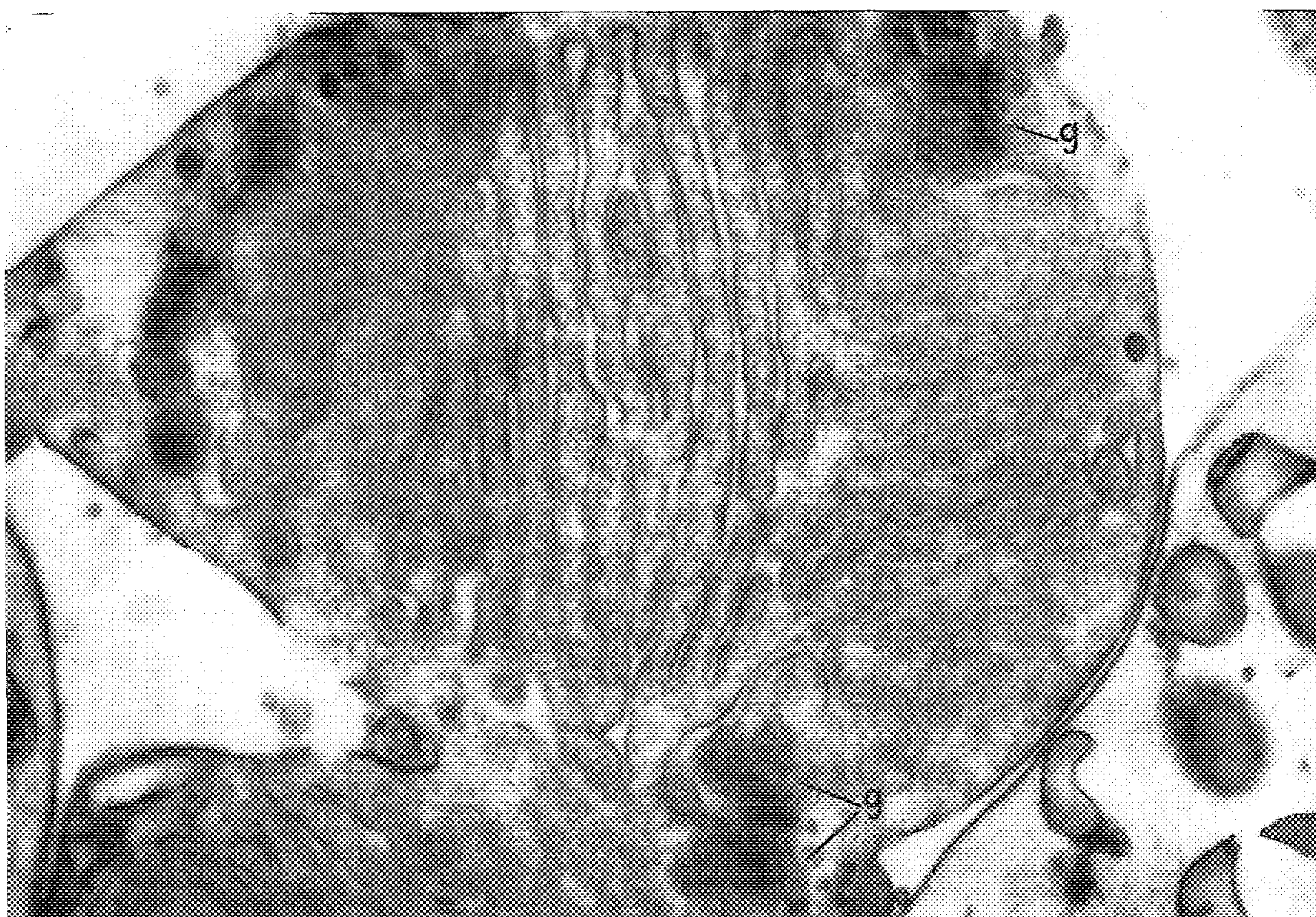
1



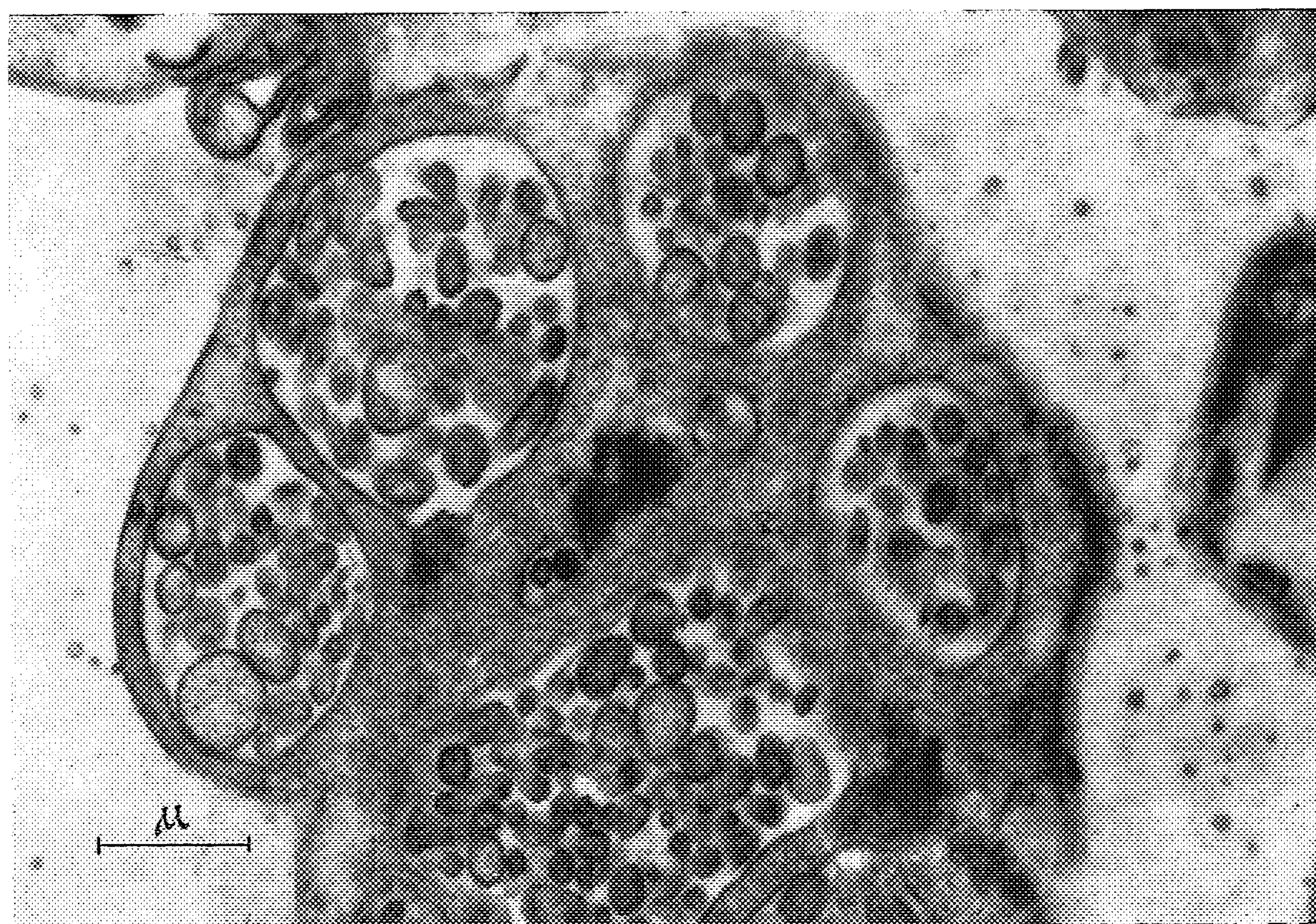
2

PLANCHE IV.

1



2



sont complètement dépourvues. Ces différences dans les tensions superficielles sont certainement responsables pour une part importante des phénomènes qui interviennent par la suite. En effet, la calotte bourrée d'ergastoplasme dont les lames continuent à s'organiser, vient former une excroissance à la surface de la cellule (*pl.* III, *fig.* 1). Elle est ensuite expulsée en une masse plurilobée qui se détache de la spermatide, entraînant parfois avec elle des grains d'ascaridine (*pl.* III, *fig.* 2). La présence de ces grains montre qu'il n'y a pas ségrégation précise par la cellule du matériel rejeté. Ceci confirme que l'expulsion du cytophore est plus la conséquence d'un phénomène physique (variation des tensions superficielles) que d'une activité spécifique de la cellule.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Jeune spermatide.

La seconde division de maturation est à peine terminée. Les deux chromosomes *Ch* achèvent leur ascension polaire comme le montre la présence du fuseau *f* à structure fibrillaire rayonnant à partir des deux centrioles *c*. On remarquera l'extrême polarisation par l'aster des organites cellulaires : mitochondries *m*, granules protéiques d'ascaridine *G* plus marginaux.

Dans le cytoplasme périphérique s'édifie un ergastoplasme de type « reticulum » *e*. Les villosités cytoplasmiques *v* se situent surtout dans la région où vient de s'achever la cytodiérèse (G × 15 000).

Planche II.

Organisation de l'ergastoplasme.

Fig. 1. — Les deux chromosomes *Ch* sont parvenus au centre de la spermatide. Un système de lames ergastoplasmiques *e* s'organise en périphérie. On remarquera la densité importante des grains de Palade dans ces zones (G × 10 000).

Fig. 2. — Le noyau de la spermatide se condense tandis que l'ergastoplasme devient très développé, formant une calotte où les villosités cytoplasmiques *v* sont très abondantes. *m*, mitochondries, *G*, granules d'ascaridine (G × 10 000).

Planche III.

Expulsion du cytophore.

Fig. 1. — L'ergastoplasme *e* fait saillie à la surface de la spermatide (G × 10 000).

Fig. 2. — Le cytophore est presque entièrement éliminé. La spermatide possède un noyau *N* très condensé. *m*, mitochondries, *G*, granules d'ascaridine (G × 10 000).

Planche IV.

Ultrastructure du cytophore.

Fig. 1. — Cytophore venant d'être expulsé de la spermatide. La structure de l'ergastoplasme y est encore typique. On observe également quelques dictyosomes *g* (G × 18 000).

Fig. 2. — Cytophore plus âgé où les lames ergastoplasmiques se sont fragmentées en petites boules riches en grains de Palade (G × 18 000).

Microscope R. C. A. EMU 3 CF; coupes observées sans membrane support; clichés pris sous tension de 100 kV.

Le cytophore expulsé contient tout un système de lames ergastoplasmiques avec de nombreux grains de Palade (*pl.* IV, *fig.* 1). En bordure du cytophore se rencontrent souvent de petits dictyosomes dont l'origine ne nous apparaît pas clairement.

Libéré de la spermatide, le cytophore subit un *phénomène de dégénérescence :* les lames de l'ergastoplasme se fragmentent en petites boules très riches en grains, souvent isolées à l'intérieur de vésicules plus vastes. (*pl.* IV, *fig.* 2). Cet aspect en boules rappelle celui obtenu par Siekevitz et Palade dans la fraction microsomienne du pancréas de Cobaye. Ils pensent que les techniques d'extraction sont responsables de cette fragmentation en boules de l'ergastoplasme (6).

Au cours des premières étapes de la spermiogenèse de l'Ascaris, on assiste donc à l'organisation progressive d'un ergastoplasme qui finit par être éliminé de la cellule dans sa totalité. Il est important de souligner que les étapes successives de cette organisation correspondent à des types connus de l'ergastoplasme (7). Ces divers types de structures se rencontrent soit isolés, soit juxtaposés dans diverses catégories cellulaires. Ici, nous avons pour une même cellule, passage continu dans le temps d'une forme agranulaire de type « reticulum » à la forme la plus classique en lames avec grains de Palade.

(1) E. VAN BENEDEN et CH. JULIN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 3, n° 7, 1884.
(2) D. TRETJAKOFF, *Arch. Mikr. Anat.*, 65, 1905, p. 383-438.
(3) J. PASTEELS, *Arch. Biol.*, 29, 1948, p. 405-446.
(4) J. PANIJEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 1098-1106.
(5) G. E. PALADE et K. R. PORTER, *J. Exper. Med.*, 100, 1954, p. 641-656.
(6) P. SIEKEVITZ et G. E. PALADE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, n° 3, p. 309-318.
(7) F. HAGUENAU, *Intern. Rev. of Cytology*, 7, 1958, p. 425-483.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de Botanique et Laboratoire de Synthèse atomique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sensibilité au gaz carbonique de la Bruche du Haricot,* Acanthoscelides obsoletus *Say*. Note de M. **Jean-Marie Legay** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours d'expériences réalisées sur un certain nombre d'Insectes utilisés couramment au laboratoire, afin d'observer leurs réactions au gaz carbonique et d'étudier les modalités de leur résistance, nous nous sommes aperçu que la Bruche du Haricot offrait des résultats assez singuliers.

En effet, on connaît le pouvoir narcotique du CO_2 sur les Insectes, mais un séjour de 1 h dans ce gaz n'entraîne aucune mortalité et après leur réveil les Insectes reprennent très vite leur activité normale. Par exemple, sur 40 séries de 10 adultes de *Tribolium confusum* traités 1 h au CO_2, nous n'avons noté aucune mortalité et il faut atteindre des durées de traitement de 3 ou 4 jours pour observer une forte mortalité. Chez le Ver à soie (chenilles nouveau-nées), on n'observe également aucune mortalité jusqu'à 6 h de traitement (30 séries de 10 vers).

Les adultes d'*Acanthoscelides obsoletus* (la Bruche du Haricot) présentent au contraire d'emblée environ 50 % *de mortalité après* 1 h *de traitement*; ce pourcentage, établi sur 85 séries de 10 bêtes éprouvées au cours de cinq expériences indépendantes, reste à peu près constant si la durée du traitement augmente; il n'atteint 100 % que pour des durées d'exposition très longues (plus de 2 jours). On obtient ainsi une courbe dose-mortalité à deux étages (*fig.* 1).

L'existence dans cette courbe d'un plateau et le fait que celui-ci soit très rapidement atteint prouvent qu'une partie des Bruches expérimentées présente une sensibilité particulière au gaz carbonique. La deuxième partie de la courbe (après 2 jours d'exposition) traduit un tout autre phénomène dont l'interprétation doit être envisagée à part.

Or, on sait que L'Héritier et Teissier [2] ont mis en évidence chez la Drosophile une sensibilité particulière au CO_2 et que ce phénomène a donné lieu, depuis, à de nombreux et importants travaux dont une revue récente a été présentée par L'Héritier [3]. Il est évidemment tentant de faire le rapprochement entre la sensibilité de la Bruche et le phénomène connu chez la Drosophile. Des expériences ultérieures permettront de déterminer si ce nouveau cas de sensibilité au CO_2 est comparable dans ses causes à celui de la Drosophile.

Dans l'immédiat nous ferons seulement quelques remarques :

1° La population initiale de Bruches sur laquelle nous avons opéré provenait d'un échantillon prélevé à l'automne dans un sac de haricots; elle a été élevée et multipliée au laboratoire pendant tout l'hiver 1958-1959 à la température de 20-21° C.

2° Le traitement au gaz carbonique permet de trier des animaux résistants, des animaux sensibles qui meurent aussitôt et des animaux intermédiaires qui sont capables de mouvements plus ou moins désordonnés après leur réveil, mais meurent à 95 % après quelques minutes ou quelques heures; de tels animaux paraissent atteints de paralysie plus ou moins complète; par exemple, les deux paires de pattes antérieures sont ankylosées, la troisième paire restant mobile).

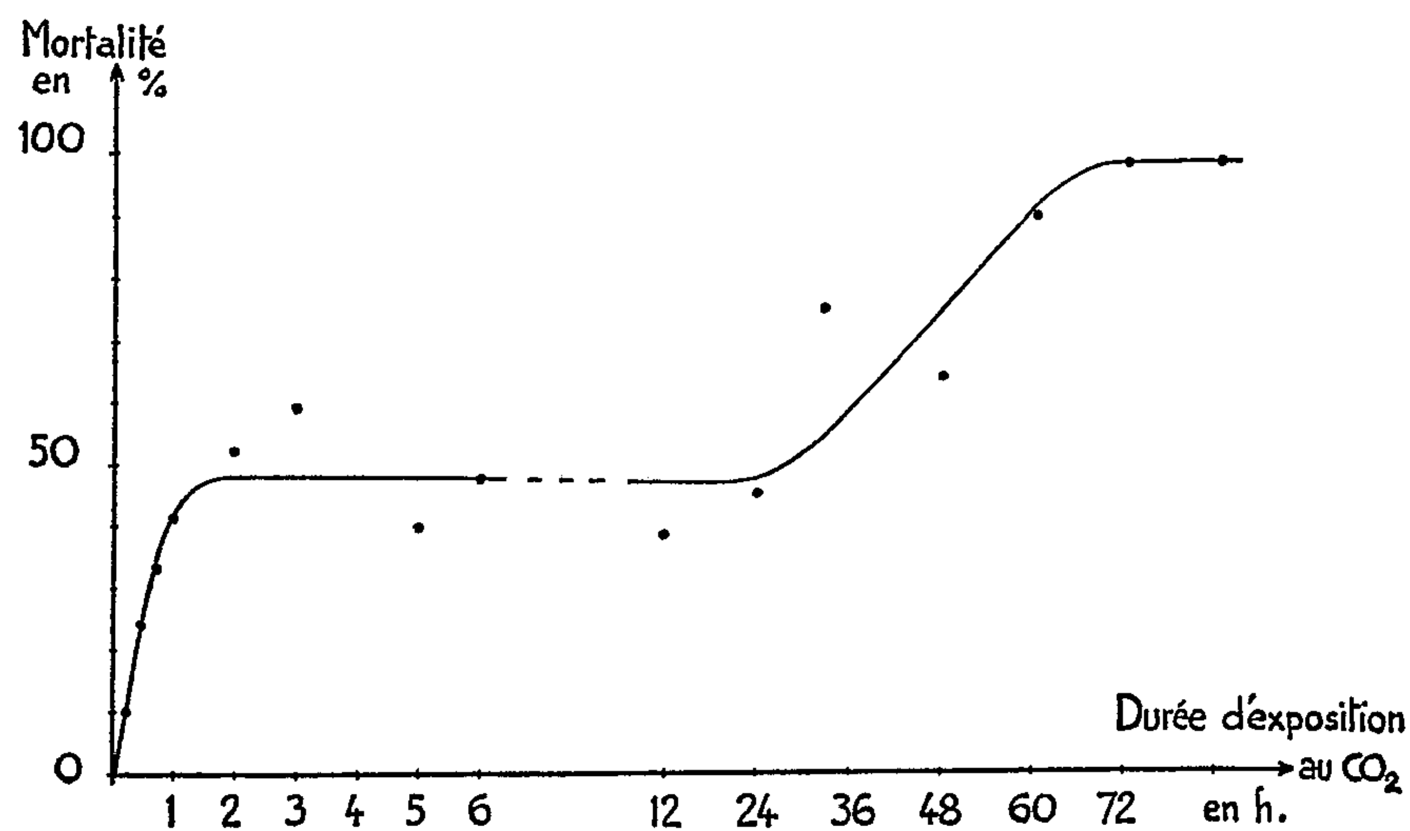


Fig. 1. — Variations de la mortalité de la Bruche du Haricot selon la durée d'exposition au gaz carbonique.

3° La sensibilité au gaz carbonique de la Bruche ne paraît pas liée au sexe, sa détermination (par dissection) de 107 individus morts après un traitement de 1 h a permis de dénombrer 54 mâles et 52 femelles.

4° La sensibilité au gaz carbonique, pour une même durée d'exposition, paraît varier dans d'assez larges proportions; elle semble, en particulier, s'abaisser avec l'âge de la population expérimentée ainsi qu'avec une élévation de la température.

(1) Avec la collaboration technique de Claude Plan et Jacqueline Andress.
(2) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1099.
(3) *Adv. in Vir. Res.*, 5, 1957, p. 195-268.

(*I. N. R. A., Station de Recherches Séricicoles, Alès, Gard.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence des rapports ioniques du milieu sur la croissance et le développement des embryons de* Discoglossus pictus *(Otth) et* Rana temporaria *(Linné). Premières observations.* Note de M. **Joseph Stolkowski** et Mlle **Annie Bellec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La croissance des têtards est favorisée par un rapport potassium/calcium élevé dans le milieu. D'autre part, le développement est d'autant plus rapide que le milieu contient moins de calcium.

Conditions expérimentales. — Nous avons suivi d'abord le développement d'œufs de Discoglosse [1] dans diverses solutions salines : le milieu de base étant celui de Ringer. Il contient : NaCl = 111; KCl = 1,88; Cl_2Ca = 1,08 mM/l.

On provoque la ponte en injectant aux animaux 5 à 10 unités d'hormone gonadotrope chorionique Roussel. Les ovules, fécondés dans l'eau douce, sont placés à l'âge de 2 jours dans les solutions à étudier. Outre le milieu de Ringer normal, celles-ci comprennent des solutions : 1° *hyperpotassique*, contenant : $(1,88 \times 3)$ mM/l de KCl; 2° *hypercalcique*, contenant : $(1,08 \times 3)$ mM/l de $CaCl_2$. La pression osmotique des solutions, exprimée par le Δ cryométrique, est égale à — 0°,48; cette valeur est maintenue constante en retirant du NaCl un nombre de molécules égal à celui qu'on ajoute au milieu de Ringer type sous forme de KCl ou de $CaCl_2$ suivant les cas.

Les sels sont dissous dans de l'eau prise au robinet du laboratoire; cette eau contient peu de sodium et de potassium, mais renferme 0,85 mM/l de calcium. Le pH 8,1 est assuré par addition de $HNaCO_3$; la température, variable avec les saisons, est celle du laboratoire, 11-17°.

Les aquariums utilisés contiennent 4 l de solution qu'on renouvelle tous les 2 ou 3 jours. Chaque ponte est partagée en lots de 35 à 50 œufs au départ, l'ensemble constituant une « série ».

Le lot témoin effectue son développement dans l'eau douce. Les têtards sont nourris de salade cuite quand ils commencent à manger. Plus tard on leur donne aussi un peu de viande.

Résultats. — *Croissance.* — *Dans une première série* à $\Delta = -0°,48$, nous constatons, au bout d'un mois, que les animaux élevés en solution hyperpotassique sont plus grands, en solution hypercalcique plus petits que les témoins. Ce fait se vérifie dès lors à chacun des stades du développement [2]. *Les différences de taille (et de poids)* persistent après la métamorphose : les grenouilles obtenues ont des tailles différentes suivant les solutions dans lesquelles elles ont été élevées. Le tableau I donne les poids de groupes d'animaux de même âge, pesés quelques jours après la fin de la métamorphose. *Dans la deuxième série d'essais* (tableau II), nous comparons conventionnellement les surfaces d'encadrement, obtenues en multipliant la longueur par la plus grande largeur des petites grenouilles.

Le lot C de cette deuxième série est constitué par des têtards qui sont restés du *deuxième au douzième jour* dans la solution D (hyperpotassique),

puis ont été replacés directement dans l'eau courante ([3]). Les animaux ainsi traités sont encore plus gros que s'ils étaient restés dans la solution D pendant toute la durée de leur développement.

TABLEAU I.

Poids (en milligrammes) des Discoglosses obtenus dans diverses conditions, quelques jours après la métamorphose.

Série I : Solutions de Ringer à $\Delta = -0°,48$ (Δ cryométrique).

Age (jours).	Eau douce.	Ringer hyperpotassique.	Ringer hypercalcique.
62..........	73,5 { $n = 30$; $\sigma m = 2,56$ }	102 { $n = 16$; $\sigma m = 2,64$ }	66 { $n = 12$; $\sigma m = 4,7$ }
89..........	-	119 { $n = 9$; $\sigma m = 5,7$ }	83 { $n = 6$; $\sigma m = 6,35$ }
118..........	-	165 ($n = 2$)	109 ($n = 2$)

(Les animaux du milieu de Ringer type ont été perdus.)

TABLEAU II.

Tailles (en millimètres carrés de la surface d'encadrement) des Discoglosses obtenus, quelques jours après la métamorphose, dans diverses conditions.

Série II : Solution de Ringer à $\Delta = -0°,48$ (Δ cryométrique).

Age (jours).	A. Eau douce.	B. Ringer type.	C. Ringer hyperpotassique pendant 10 jours, puis eau douce.	D. Ringer hyperpotassique.	E. Ringer hypercalcique.
72...	37 { $n = 33$; $\sigma m = 0,81$ }	38,3 { $n = 8$; $\sigma m = 1,38$ }	47,5 { $n = 7$; $\sigma m = 0,7$ }	47 { $n = 5$; $\sigma m = 1,48$ }	34 { $n = 5$; $\sigma m = 2,7$ }
78...	-	-	51 { $n = 4$; $\sigma m = 2,4$ }	45 { $n = 4$; $\sigma m = 4,2$ }	30 { $n = 3$; $\sigma m = 1,84$ }
86...	44,3 { $n = 15$; $\sigma m = 1,33$ }	42 { $n = 11$; $\sigma m = 1,99$ }	65 { $n = 13$; $\sigma m = 2,4$ }	51,5 { $n = 12$; $\sigma m = 2,0$ }	38 { $n = 10$; $\sigma m = 2,3$ }

n, nombre d'échantillons; σm, erreur standard de la moyenne.

Étant donné que l'augmentation de la teneur en calcium des solutions conduit à la formation d'animaux dont la taille est réduite, il semble qu'on puisse interpréter ce résultat de la manière suivante : l'action de la solution hyperpotassique (nous ne préjugeons pas du mécanisme) se manifeste jusqu'à la métamorphose, comme l'indique le tableau II. Mais elle est d'autant plus intense que les têtards du lot C vivent dans l'eau douce à partir du 13e jour au lieu d'être soumis à l'action « minimisante » du calcium, contrairement à ceux du lot D, puisqu'il y a en D, (1,08 + 0,85) mM/l et en C, seulement 0,85 mM/l de calcium.

Développement. — La succession des stades de développement ne se fait pas à la même vitesse dans tous les cas. Les têtards qui vivent dans les solutions de Ringer, modifiées ou non, sont en retard sur les témoins qui vivent en eau douce. Ce retard, qui est d'environ 8 jours à l'apparition des premiers bourgeons des pattes est cependant accentué à ce stade pour la solution hypercalcique de la série I. Cette différence s'atténue ensuite et les têtards commencent à se métamorphoser dans *toutes* les solutions

salines 8 jours après les témoins. Ceux-ci sont tous métamorphosés entre le 37e et le 57e jour; mais chez les animaux traités les métamorphoses s'échelonnent du 45e au 110e, avec deux interruptions, de sorte qu'on obtient trois groupes de grenouilles d'âges différents (*cf.* tableau I).

Nous avons obtenu des résultats identiques dans d'autres séries d'expériences, aussi bien avec le Discoglosse qu'avec la Grenouille rousse (*Rana temporaria*), en particulier au cours d'essais où le calcium présent dans les solutions salines était seulement celui de l'eau douce.

Par conséquent, il semble que le calcium ait un rôle prépondérant dans ces phénomènes, ralentissant le développement quand sa concentration dans le milieu augmente, notamment au moment de la « crise métamorphique » (4).

L'étude histologique des différents lots est en cours.

Enfin, il semble que les *variations du rapport* K/Ca *aient une influence sur le rapport des sexes chez* Discoglossus pictus. Nous développerons cette affirmation dans une prochaine publication.

(1) Ces animaux nous ont été offerts par M. Devillers. Ils proviennent de la région de Carthage où ils couvrent une aire relativement restreinte.

(2) Nous utilisons pour situer les stades de développement l'échelle de TAYLOR et KOLLROS, *Anat. Rec.*, 94, n° 7, 1946.

(3) Ce transfert entraîne un « choc », qu'on peut éviter en faisant passer les animaux dans des solutions progressivement diluées.

(4) H. Zondek et T. Reiter avaient remarqué, incidemment, des faits semblables (*Klin. Wochensch.*, 2, 1923, p. 1344); P. Roth également (*Mém. Mus. Nat. Hist. Nat.*, 21, n° 6, 1946, p. 175 à 273).

PHYSIOLOGIE. — *Incidence de la durée journalière des repas sur la réponse testiculaire du Moineau domestique illuminé vers la fin de l'hiver.* Note de M. **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

Le Moineau domestique [*Passer domesticus* (L)] soumis, en hiver, à des jours allongés par un éclairage électrique présente une croissance des testicules dont l'ampleur, pour une période donnée d'illumination, s'accentue avec l'avancement de la mauvaise saison (¹).

En vue de rechercher la possibilité d'une corrélation entre la réponse sexuelle et la période journalière d'alimentation, j'ai noté la quantité de graines consommée par des moineaux, différemment éclairés et ravitaillés, en pesant systématiquement, plusieurs fois par jour, leurs mangeoires contenant un mélange de graines de millet et d'alpiste.

L'expérience comportait trois lots de 10 mâles : un lot témoin était exposé à la lumière naturelle et nourri à volonté; deux autres lots recevaient, outre la lumière du jour, un éclairement électrique permanent et étaient alimentés, l'un à discrétion, tandis que l'autre ne disposait de la mangeoire qu'entre 9 h et 19 h. L'expérience se déroula entre le 16 février et le 18 mars, période de l'année particulièrement propice à la photostimulation; la température du laboratoire était toujours proche de 10°.

Pour le groupe exposé à la lumière naturelle seulement, le poids de la mangeoire diminuait chaque jour, à partir du lever du Soleil (heure légale) et durant 9 à 10 h, suivant une fonction linéaire. La quantité de graines absorbée journellement, à peu près constante, fut en moyenne de 69 g pour l'ensemble du lot. Le poids moyen des testicules passa de 6 mg (extrêmes : 5,6-8,5 mg) au début de l'expérience à 85 mg (ext. : 15-132 mg) vers la mi-mars. La température rectale avoisinait 42° au cours de la période de jour, mais pouvait descendre jusqu'à 38°,5 vers le milieu de la longue période d'immobilisation nocturne.

Dans le cas du groupe éclairé sans interruption et approvisionné à discrétion, la décroissance journalière du poids de la mangeoire comportait deux phases inégales caractérisées chacune par une vitesse propre de consommation : de 3 h à 19 h, les oiseaux ingéraient environ 3,9 g à l'heure, tandis que, de 19 h à 3 h, la consommation horaire tombait à 1 g. Au terme de l'expérience, les testicules, fortement accrus, atteignaient 276 mg (ext. : 152-368 mg) et montraient toujours des spermatozoïdes. La température rectale avoisinait 42°,5 pendant la phase principale, mais rétrocédait à 41° aux alentours de 2 h du matin.

Quant au groupe éclairé en permanence, mais ravitaillé seulement 10 h par jour, le poids de la mangeoire déclinait aussi très régulièrement, sauf dans la première demi-heure marquée par une diminution plus rapide.

La quantité moyenne mangée quotidiennement se limitait à 63 g. Le poids des testicules s'éleva à 136 mg (ext. : 8-303 mg) et la production de spermatozoïdes fut constatée chez quatre sujets; la température rectale présentait un maximum de 43° dans la période alimentaire et un minimum de 39°,5 vers le milieu de la nuit.

Le poids corporel moyen était sensiblement le même pour les deux lots illuminés, mais inférieur de 5 % à celui des oiseaux demeurés à la lumière naturelle.

Mes résultats montrent que l'illumination continue et son corollaire, l'état de veille, n'ont pas majoré la quantité totale de graines consommée journellement mais, par contre, ont entraîné un nouveau mode alimentaire singularisé par l'*étalement des repas* tout au long du jour. Les besoins nutritifs constants révèlent l'installation d'un régime métabolique particulier que caractérisent, en outre, le relèvement de la température rectale minimum et l'allègement du poids corporel.

La nécessité des apports alimentaires répétés pour l'entretien d'un niveau de température élevé explique l'accentuation de la chute thermique, durant la nuit, chez les mâles illuminés et rationnés.

Étant donné que la croissance testiculaire n'a été manifestement accélérée par l'éclairage artificiel que chez les sujets approvisionnés à discrétion, il ressort que *l'extension de la période journalière d'alimentation est un facteur important du développement sexuel du Moineau soumis à des jours longs* [2].

Il est intéressant de mentionner que les coupes des testicules prélevés vers le milieu de la nuit offraient de multiples métaphases et anaphases de divisions spermatogoniales ou spermatocytaires. G. M. Riley (1937) avait rapporté ce phénomène à une stimulation des divisions par l'hypothermie nocturne [3]. Me référant au fait que, parmi les oiseaux illuminés, les figures mitotiques sont surtout fréquentes chez les mâles rationnés, c'est-à-dire chez ceux dont les testicules sont beaucoup moins développés, il me paraît plus vraisemblable d'attribuer leur apparition à un *ralentissement temporaire du cycle des cinèses qui aurait pour conséquence de les rendre visibles et apparemment plus nombreuses*. Ainsi, les mitoses perceptibles au cours de la nuit seraient le témoignage cytologique du fléchissement métabolique transitoire inhérent à la période de repos [4].

CONCLUSIONS. — *a. L'illumination continue du Moineau domestique, en février-mars, n'augmente pas la quantité de graines ingérée journellement; par contre, l'illumination, avec conservation de la durée de la période naturelle d'alimentation, entraîne une diminution de la ration quotidienne.*

b. Les moineaux illuminés et constamment approvisionnés ingèrent les graines selon deux vitesses définissant deux phases journalières : une phase longue (16 h) *d'ingestion relativement rapide, une phase courte* (8 h) *d'alimentation réduite. Dans les conditions naturelles d'éclairement, les moineaux*

mangent à vitesse constante durant une dizaine d'heures; il en est de même pour les mâles toujours éclairés mais alimentés 10 h, *exception faite pour la première demi-heure qui suit la présentation de la nourriture.*

c. La température rectale des moineaux diminue durant la nuit; la chute thermique est plus importante chez les mâles rationnés ou immobilisés par l'obscurité.

d. L'illumination continue accélère la maturité sexuelle des mâles nourris à discrétion; cet effet est fortement compromis si la durée de la période alimentaire naturelle est conservée.

e. Il ressort que le temps consacré journellement par l'oiseau à son alimentation est une condition importante du déroulement du phénomène photo-sexuel.

(1) L. Vaugien, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 89, 1955, p. 218-244.

(2) Dans le même sens, j'ai constaté que les testicules du Moineau et de la Linotte ne poursuivent pas leur croissance, ou même régressent, si, en avril, la période alimentaire est ramenée à 7 h 30 mn, comme en janvier, et cela bien que la quantité de graines ingérée chaque jour demeure sensiblement égale à celle des témoins.

La faculté, pour la Perruche ondulée, de s'alimenter suffisamment dans l'obscurité complète aide à expliquer l'activité sexuelle singulière manifestée par ce nidicole lorsqu'il est privé de lumière (L. Vaugien, 1951).

(3) G. M. Riley, *Anat. Rec.*, 67, n° 3, 1937, p. 327-351.

(4) La stimulation sexuelle des nidicoles par la thyroxine, que j'ai souvent relatée (1955-1958), pourrait relever d'une action métabolique.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Réserpine et progestation chez la Ratte. Survie des œufs en phase latente et ovoimplantations normales ou retardées, provoquées par l'œstrogène.* Note (*) de MM. **Gaston Mayer** et **Jean-Marie Meunier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de réserpine au cours de la progestation de la Ratte peut empêcher l'ovoimplantation normale. Des œufs fécondés survivent à l'état libre; leur nidation retardée peut être provoquée par l'administration d'œstradiol. L'administration simultanée de réserpine et d'œstradiol, au cours de la progestation, permet un grand nombre d'ovoimplantations chronologiquement normales.

Des variations de l'équilibre hormonal progestatif peuvent provoquer des troubles de l'ovoimplantation et, en particulier, des nidations retardées [*cf.* R. Courrier (1); G. Mayer (2)]. Celles-ci sont caractérisées par l'absence de la nidation à la date normale, une phase d'arrêt du développement pendant laquelle l'œuf survit à l'état latent, et enfin une reprise du développement embryologique inauguré par l'ovoimplantation au terme de la période de léthargie. Ces retards de nidation s'observent en particulier au cours de l'allaitement de nombreux petits [*cf.* R. Courrier (1); R. Kehl (3); G. Mayer (2)].

L'étude de l'action de la réserpine chez la Ratte [*cf.* A. Barraclough (4); A. Psychoyos (5)], a montré que cette drogue provoque l'apparition d'un état hormonal analogue à celui que suscite la lactation [G. Mayer, J. M. Meunier et J. Rouault (6)].

Il était intéressant de voir si la réserpine comme la lactation peut s'opposer à la nidation normale; si l'administration d'œstradiol ou d'une association œstro-progestéronique peut déclencher une ovoimplantation au terme de la période de vie latente des œufs; enfin si la nidation normale, qu'empêchent les modifications hormonales résultant de l'action de la réserpine, peut être provoquée par l'administration de progestérone ou d'œstradiol.

1. *La réserpine peut-elle empêcher l'ovoimplantation normale ?* — Trente-neuf rattes fécondées (pesant de 120 à 140 g), sont réparties en deux lots; le premier jour de leur grossesse est daté par la découverte du bouchon vaginal. Les animaux du premier lot reçoivent au 4e jour de leur grossesse une seule injection intramusculaire de 125 μg de réserpine (10) par voie intramusculaire. Les rattes du deuxième lot sont injectées tous les jours de la même dose de réserpine, du 1er au 9e jour. Les animaux sont laparatomisés (11) au 10e jour de la grossesse pour vérifier si des ovoimplantations normales ou des traces de résorption sont visibles. Les rattes présentant des nidations sont sacrifiées.

Sur 15 animaux du premier lot (I), 8 ont présenté, au 10e jour, des nidations normales. Dans ce lot, on note quelques phénomènes sécrétoires

au niveau des acini plus ou moins déplissés, dans une glande mammaire en général assez bien développée. La muqueuse vaginale est du type lactation : son épithélium est bistratifié et irrégulièrement mucifié.

Sur 24 animaux du deuxième lot (II), 3 seulement ont présenté des nidations normales au moment de la vérification. La glande mammaire est très peu développée : les acini sont peu nombreux mais largement ouverts et en intense activité sécrétoire. L'épithélium vaginal est du même type que celui des rattes de la série précédente.

		Traitement (durée en jours).			Nidations normales vérifiées le 10e jour.		Nidations retardées vérifiées le 15e jour.	
Groupe.	Nombre d'animaux expérimentés.	Réserpine (125 µg par jour).	Œstradiol (0,25 µg par jour).	Progestérone (5 mg par jour).	Nombre d'animaux positifs.	Nombre total d'ovo-implantations.	Nombre d'animaux positifs.	Nombre total d'ovo-implantations.
I.......	15	4e jour	0	0	8	67	-	-
II......	24	1-9	0	0	3	22	-	-
III.....	7	4e jour	10-14	10-14	0	0	2	8
IV.....	7	1-9	10-14	10-14	0	0	1	10
V......	8	1-14	10-14	0	0	0	4	19
VI.....	10	1-9	1-9	0	7	48	-	-
VII....	10	1-9	0	1-9	2	6	-	-

2. *Des œufs peuvent-ils survivre sans s'implanter au cours de l'administration de réserpine et l'administration d'hormones ovariennes peut-elle provoquer leur nidation au terme de leur période de léthargie ?* — Des rattes du premier lot (III), des rattes du deuxième lot (IV), qui ne présentaient aucune ovoimplantation au moment de la vérification, ont été injectées quotidiennement, du 10e au 14e jour, de progestérone et d'œstradiol aux doses respectives de 5 mg et de 0,25 µg. Chez certains animaux du deuxième lot (V) qui ne présentaient pas d'ovoimplantation au 10e jour, le traitement par la réserpine a été continué du 10e au 14e jour en l'associant à l'administration quotidienne d'œstradiol (0,25 µg par jour). Des ovoimplantations retardées ont été observées dans les groupes III, IV, V, après ces traitements.

Ces expériences montrent que des œufs fécondés peuvent survivre à l'état latent, au cours du traitement par la réserpine et que l'ovoimplantation et la reprise du développement de certains œufs après une phase de léthargie peuvent être obtenues après un traitement hormonal. Les résultats de la seule administration d'œstrogène montrent que les corps jaunes semblent sécréter suffisamment de progestérone pour permettre, avec l'œstradiol, la nidation de certains œufs.

3. *La réserpine empêchant l'ovoimplantation à la date normale, cette action peut-elle être compensée par l'administration de progestérone ou d'œstrogène ?* — Sur 10 rattes injectées tous les jours de 125 µg de réserpine et de 5 mg de progestérone, du 1er au 9e jour, deux rattes seulement ont implanté

quelques rares œufs (VII). Au contraire, l'association quotidienne dans les mêmes délais de 125 μg de réserpine et de 0,25 μg de benzoate d'œstradiol, a permis d'obtenir la nidation d'un grand nombre d'œufs chez 7 rattes sur 10 (VI). Dans la première expérience (réserpine et progestérone), l'épithélium vaginal est bistratifié comme au cours de la lactation. Le développement lobulo-alvéolaire est faible, mais les acini sont dilatés, et sécrètent. Dans la deuxième expérience (réserpine et œstradiol), l'épithélium mammaire est polystratifié et mucipare, comme au cours de la grossesse. La glande mammaire est très développée, mais ses acini sont fermés et ne sécrètent pas. Ainsi l'œstradiol peut empêcher les nidations retardées par administration de réserpine, comme elle empêche les retards de nidation provoqués par l'allaitement [S. Bloch (7); Morel (8)].

Les différences entre nos résultats et ceux obtenus par H. Tuchmann-Duplessis, R. Gershon et L. Mercier-Parrot (9), relèvent probablement de la différence de doses employées, et de la variation des besoins hormonaux des différentes étapes de la grossesse, en particulier de l'ovoimplantation et de la gestation proprement dite.

(*) Séance du 20 mai 1959.
(1) *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945.
(2) *Bull. Soc. Belge Gynec. et Obst.*, 29, 1959, p. 1-41.
(3) *Bull. Assoc. Gynec. et Obst.*, 2, 1950, p. 76-103.
(4) *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 262.
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 918.
(6) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 524.
(7) *Verh. Naturf. Ges. Basel*, 67, 1956, p. 269-297.
(8) Cité par R. Courrier, *Vitamins and Hormones*, 8, 1950, p. 179-214.
(9) *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1007-1019.
(10) Les Établissements Ciba ont mis à notre disposition les quantités de « Serpasil » nécessaires à ces expériences.
(11) Quelques rattes ont été explorées au 8e jour, pour éviter de méconnaître des nidations normales, mais résorbées avant le 10e jour.

(Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine, Bordeaux et Centre de Biologie préventive, Sécurité Sociale, Bordeaux.)

BIOLOGIE EXÉRIMENTALE. — *L'hétéromorphose polaire chez l'Annélide* Salmacina incrustans (*Clap.*). Note de M. **Jean Cresp**, présentée par M. Louis Fage.

Parmi les Annélides Serpulides et Sabellides, l'hétéromorphose polaire de tête n'a été signalée jusqu'à présent que chez le Sabellide *Myxicola æsthetica* (Clap.) ([1]). J'ai observé ce phénomène dans certaines conditions expérimentales au cours de la régénération du Serpulide *Salmacina incrustans* (Clap.).

Des fragments du corps, comprenant de trois à cinq sétigères, isolés par deux sections transversales dans le thorax d'individus sexués possédant déjà une région mâle et une région femelle bien différenciées, produisent, dans plus de 30 % des cas, une tête à chaque extrémité. Cette hétéromorphose ne se produit que si le fragment a été prélevé dans la région thoracique ou dans la zone achète qui sépare le thorax de la région abdominale. La présence d'un seul segment abdominal à l'extrémité postérieure d'un fragment exclut toute possibilité d'hétéromorphose. Quant aux fragments abdominaux, ils fournissent toujours une régénération normalement polarisée.

L'ébauche de la tête hétéromorphique se forme en même temps que celle de la tête directe mais elle manifeste en général, par rapport à celle-ci, un certain retard dans la suite de son développement. Certains fragments thoraciques ne régénèrent jamais rien à leur extrémité postérieure, d'autres différencient une tête hétéromorphique qui régresse bientôt sans former de nouveau régénérat ou pour régénérer ultérieurement une queue. Le régénérat hétéromorphique semble donc résulter d'une compétition entre les deux tendances céphalique et caudale.

Contrairement à ce qu'on observe chez *Myxicola*, la possibilité de détermination d'une tête hétéromorphique est liée, chez *Salmacina*, à une région du corps morphologiquement différenciée. L'ambivalence de la section postérieure du fragment, dans la région thoracique, est peut-être en relation avec le fait que, dans cette région, les modes de cicatrisation et de formation du blastème sont identiques pour la régénération céphalique et la régénération caudale, tandis que, dans la région abdominale, la régénération caudale s'effectue selon un mode différent.

La fréquence des hétéromorphoses diminue quand on expérimente sur des animaux conservés au laboratoire depuis une dizaine de jours.

Influence de la tête. — Des extrémités antérieures comprenant la tête primitive ne produisent jamais d'hétéromorphose. La tête adulte influence donc dans le sens caudal la détermination du régénérat postérieur.

Cependant, dans deux cas exceptionnels, des fragments très courts comprenant la tête et le premier segment thoracique, habituellement incapables de régénérer, ont différencié une ébauche de tête inversée, qui a d'ailleurs ensuite rapidement et totalement régressé. Mais, par leur caractère exceptionnel et leur rapport d'étroite proximité avec la tête adulte, ces hétéromorphoses ne semblent pas résulter du même déterminisme que les précédentes.

Pour préciser l'influence de la tête dans la détermination du régénérat postérieur, j'ai effectué les expériences suivantes :

1° Une section transversale isole la tête et une portion de thorax. 48 h après, une deuxième section, plus antérieure, isole un fragment thoracique de quatre sétigères. Ces fragments donnent toujours une régénération polaire normale. La détermination du régénérat postérieur est donc réalisée dans les 48 h qui suivent la section.

2° Une première section transversale élimine la tête et quelques segments thoraciques. 48 h après, une deuxième section, plus postérieure, isole un fragment thoracique de quatre sétigères. Ces fragments donnent également une régénération polaire normale. Un régénérat céphalique de 48 h exerce donc sur la différenciation du régénérat postérieur une influence « dominante » semblable à celle de la tête normale. La dominance est liée à l'établissement, dans le fragment, d'un système d'intégration et non à l'existence d'organes céphaliques différenciés.

3° Une troisième série d'expériences montre également l'influence « dominante » de la tête. J'ai pratiqué, dans la région thoracique et d'un seul côté du corps, une encoche latérale s'étendant jusqu'au tube digestif sur une longueur d'un ou deux segments :

a. Si, en outre, la tête primitive est sectionnée, chaque bord de l'encoche régénère, dans une forte proportion de cas, une demi-tête, l'ébauche de la demi-tête la plus antérieure étant inversée et hétéromorphique. L'ensemble du régénérat constitue alors une « tête latérale » par juxtaposition de deux demi-têtes.

b. Si la tête initiale n'est pas sectionnée, les bords de l'encoche se ressoudent et l'on n'observe aucune formation nouvelle.

L'existence de l'hétéromorphose polaire dans la région thoracique de *Salmacina incrustans* fournit une interprétation de certaines anomalies du bourgeonnement que j'ai antérieurement décrites ([2]), où, deux têtes de bourgeons apparaissant simultanément, la postérieure est inversée. Le bourgeonnement s'accompagne en effet, d'une part de l'apparition dans la région abdominale de propriétés thoraciques, d'autre part d'une tendance à la subdivision du système d'intégration de l'individu. La portion d'abdomen qui sépare les deux ébauches céphaliques de bourgeons devient alors comparable à un fragment thoracique isolé.

En résumé, la régénération d'une tête hétéromorphique par la section limitant postérieurement un fragment du corps est très fréquente chez *Salmacina* mais localisée à la région thoracique ou achète. Cette hétéromorphose ne se produit pas en présence de la tête normale ou d'une tête déjà en voie de régénération.

(1) M. Abeloos, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2259.
(2) J. Cresp, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 81, 1956.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature des globulines isoélectriquement peu solubles du sérum. Isolement d'une β-1-globuline distincte de la sidérophiline et ses relations au plasminogène.* Note de M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les euglobulines qui précipitent à partir du sérum humain entre pH 7,5 et 6,8 sont composées principalement de γ-pseudoglobulines et d'une β-1-euglobuline fortement active en tant que plasminogène.

Nous avons montré dans une Publication antérieure que les précipités qui se séparent du sérum humain en présence de forces ioniques faibles au-dessus de pH 6,8 sont composés de β-globulines, d'une part, et de γ-globulines, d'autre part. Les dernières, une fois isolées, sont solubles à leur point isoélectrique en l'absence d'électrolytes et les premières seules précipitent dans ces conditions ([1]). Nous rapportons dans le présent travail l'étude physicochimique, immunologique et biologique des β-globulines isoélectriquement peu solubles qui entrent dans la composition de ces précipités euglobuliniques bruts.

Ces derniers sont obtenus dans des conditions définies ailleurs ([2]), puis traités par une solution de glycocolle à 1 % à pH 5; deux lavages successifs suivent par une solution de NaCl de 1,5 ‰ et d'acétate de sodium M/100 amenée à pH 5,2 par l'acide chlorhydrique dilué. Les γ-globulines et quelque impureté α-globulinique passent en solution. Le résidu est caractérisé par une solubilité relativement très faible dans des solutions diluées de chlorure de sodium; il passe en solution fortement opalescente dans l'eau distillée à la neutralité ou dans des solutions diluées de tampons faiblement alcalins. L'électrophorèse selon Tisélius décèle un composant principal ayant, dans le tampon véronal de Longsworth, de pH 8,6, une mobilité de — 3,6 à — 4.10^{-5} $cm^2/V.s$. Quelques impuretés de γ-globulines rapides et d'α-globulines semblent encore être présentes, mais l'analyse électrophorétique est rendue difficile du fait de l'instabilité du protéide qui précipite lors de l'électrophorèse. L'électrophorèse sur papier donne une bande unique; dans l'appareil que nous utilisâmes autrefois, cette bande était située au niveau des β-2-globulines ([1]), mais dans l'appareil commercial d'Elphor nous la retrouvons au niveau des β-1-globulines. L'immunoélectrophorèse décèle un trait de précipitation intense au niveau des β-1-globulines souvent dédoublé surtout dans les anciennes préparations; au bout de plusieurs jours de révélation, d'autres bandes peu intenses apparaissent démontrant la présence d'impuretés constituées de γ-globulines et d'une α-2-globuline. L'intense trait de la β-1-globuline apparaît aussi lorsque le sérum antisérum humain fut saturé au préalable par la fraction IV-4 de Cohn riche en sidérophiline. Donc, il n'est pas dû à celle-ci. Le point isoélectrique de la β-1-euglobuline déterminé par

minimum de solubilité, est à pH 5,3. La préparation est fortement hétérodisperse. Elle admet trois composants ayant les constantes de sédimentation respectives de 6,4, 9,9 et 17,4 S. Quant à ses activités biologiques, elle est dépourvue d'action thrombinique et d'effet complémentaire, c'_1 et c'_3. Par contre, elle possède après l'action de la streptokinase une activité protéolytique intense. Il est intéressant de rappeler à ce sujet que M. M. Rybak (3) a rapporté récemment qu'une préparation de plasmine obtenue par lui comme sel magnésien, possède et à l'électrophorèse sur papier et à l'immuno-électrophorèse, la mobilité des β-1-globulines. Il y a donc lieu de croire que notre β-1-euglobuline n'est autre que le plasminogène.

Nous avons émis l'hypothèse, il y a six ans, que les globulines isoélectriquement peu solubles du sérum constituent un système à part défini sur le plan chimique (4). Depuis, nous avons déjà obtenu à partir de ce système une lipo-euglobuline particulière à l'état pur (5). Or, la β-1-euglobuline dont nous rapportons l'isolement dans la Publication présente, semble être tout aussi bien définie que cette lipo-euglobuline par ses caractères physicochimiques, immunologiques et même biologiques. Nous croyons donc que l'existence d'un système de globulines peu solubles dans le sérum n'est plus douteuse.

(1) G. Sandor et Y. Sabetay, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 613.
(2) G. Sandor et L. Céddaha, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 1949, p. 1525.
(3) *Clin. chim. Acta*, 4, 1959, p. 310.
(4) G. Sandor, Y. Sabetay et R. Vargues, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 273.
(5) G. Sandor et P. Slizewicz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 857.

ÉCONOMIE RURALE. — *Étude quantitative de la lipidolyse bactérienne dans le sol.* Note (*) de Mlle MADELEINE SEBALD, transmise par M. René Dujarric de la Rivière.

L'utilisation de milieux aux tween permet l'étude quantitative de la lipidolyse dans le sol, tant en aérobiose qu'en anaérobiose.

La mise en évidence des lipases bactériennes pose un certain nombre de problèmes, en raison :

1° de la pluralité de ces enzymes, chacune étant spécifique d'un acide gras donné;

2° du fait que la plupart des techniques connues (1) : alcalimétriques, stalagmométriques, colorimétriques ne sont pas compatibles avec la survie des bactéries étudiées;

3° enfin certaines de ces techniques ne sont pas applicables aux anaérobies (exemple : techniques colorimétriques).

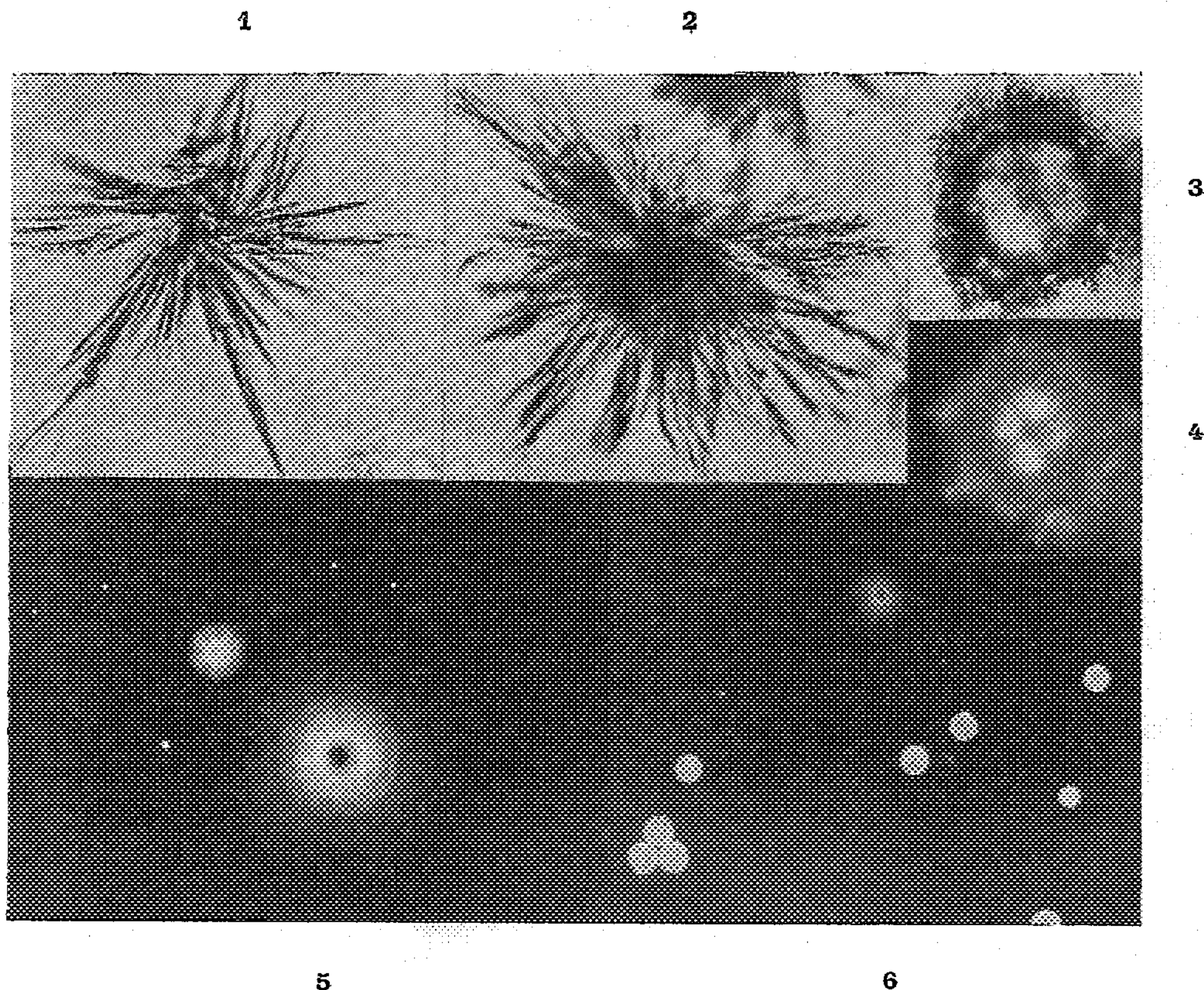
Il en résulte que les méthodes permettant de détecter, au sein d'un substrat, des bactéries lipidolytiques, ont été longtemps rudimentaires, faisant appel à l'inclusion dans un milieu gélosé de graisse (2) ou de tributyrine (3), l'apparition d'une opacité dans le premier cas, d'un halo clair dans le deuxième cas, caractérisant les colonies lipidolytiques.

Un progrès considérable a été apporté dans l'étude de cette fonction grâce à l'utilisation de *tween*, substances hydro et liposolubles, qui sont des esters du sorbitol et d'acide palmitique (tween 40), d'acide stéarique (twen 60) ou d'acide oléique (tween 80). Ces tween furent utilisés pour la première fois par Bayliss, Glick et Siem (4) pour la mise en évidence d'une activité lipidolytique sur matériel bactérien tué : transformation de l'acide gras libéré par la lipase en un sel de calcium puis en un sel de plomb, lequel, sous l'influence de sulfure d'ammonium, donne un précipité noir de sulfure de plomb dans la bactérie.

G. Sierra (5) eut l'idée d'incorporer directement le tween et du chlorure de calcium au milieu de culture. En présence d'une lipase bactérienne, l'acide gras libéré est transformé en son sel de calcium insoluble qui précipite; chacun des cristaux de palmitate, stéarate et oléate de calcium a une morphologie spécifique et l'ensemble des cristaux entourant une colonie forme un halo visible macroscopiquement. Nous rappellerons la composition du milieu de Sierra : peptone, 10 g; NaCl, 5 g; $CaCl_2$, 0,1 g; gélose, 20 g; eau distillée, 1000 ml; ajuster à pH 7,4. Filtrer. Ajouter les tween à la concentration finale de 1 $^0/_{00}$; répartir à raison de 20 ml par tube. Stériliser 20 mn à 120°. Cette technique est insuffisante pour la mesure quantitative de la fonction lipidolytique du sol. Reprenant la technique de Sierra, il nous a semblé intéressant :

1° de préciser certains caractères microscopiques des sels de calcium de ces acides gras;

2° de montrer qu'elle est applicable à l'étude de la fonction lipidolytique d'un sol en détectant ces anaérobies lipidolytiques aussi bien que les aérobies.



1. Cristaux de palmitate de calcium (D × 1040);
2. Cristaux de stéarate de calcium (D × 1040);
3. Cristaux d'oléate de calcium (D × 1040);
4. Cristaux d'oléate de calcium, lumière polarisée (D × 1040);
5. Colonie non lipidolytique (*à gauche*) et colonie lipidolytique (*à droite*) (D × 1);
6. Isolement en boîte de Petri (D × 1).

1° *Caractères microscopiques des sels de calcium des acides gras.* — En lumière ordinaire, les trois sels de calcium peuvent être aisément distingués : cristaux de *palmitate de calcium* avec des aiguilles de grande taille, non ramifiées, relativement peu nombreuses (*fig.* 1); cristaux de *stéarate de calcium* avec des aiguilles plus fines, plus courtes, souvent ramifiées, beaucoup plus nombreuses et serrées que les précédentes (*fig.* 2). A l'opposé des deux précédents, les cristaux d'*oléate de calcium* n'ont pas, au premier abord, une structure cristalline nette, mais se présentent comme des masses globuleuses avec un « corps central » très réfringent entouré d'une « zone périphérique » plus irrégulière. Aussi nous a-t-il paru intéressant de préciser leurs caractères :

— en *lumière ordinaire*, avec *condensateur bifocal*, ce qui évite au maximum les phénomènes de diffraction — on constate alors nettement que cette zone périphérique est formée de fins cristaux ramifiés (*fig.* 3);

— en *lumière polarisée* : alors que les cristaux de palmitate et de stéarate de calcium ne sont pas biréfringents, certains cristaux d'oléate de calcium (possédant un « corps central » très net) donnant lieu au phénomène de la croix noire. Examiné entre polaroïdes, à l'extinction, le corps central arrondi présente quatre secteurs brillants séparés par deux bandes obscures s'entrecroisant au centre (*fig.* 4).

2° *Application de la méthode de Sierra en microbiologie du sol.* — Cette technique s'avère particulièrement intéressante, en raison de sa simplicité, pour la détection de l'activité lipidolytique d'un sol en aérobiose et en anaérobiose :

— en *aérobiose* : à partir de 1 g de terre, on fait des dilutions de 10^{-1} à 10^{-7} en eau physiologique; étaler à la surface des boîtes de Petri coulées la veille et séchées, deux gouttes de chaque dilution sur chacun des trois tween; incuber à 28°; examen des boîtes les 3e, 6e, 10e et 12e jours. Numération des colonies lipidolytiques (*fig.* 5) et prélèvement de celles-ci pour en réaliser une étude complète;

— en *anaérobiose* : ensemencement de 1 ml de chaque solution dans les mêmes milieux désaérés par ébullition et ramenés à 45°; couler dans une boîte de Petri renversée. Cette technique permet le dénombrement des colonies anaérobies lipidolytiques.

Conclusions. — Il devient ainsi aisé d'étudier une des grandes fonctions microbiologiques d'un sol : la fonction lipidolytique, tant en aérobiose qu'en anaérobiose, et d'avoir une meilleure connaissance des espèces qui en sont effectivement responsables.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) A. GERMAN, *Thèse Sciences*, Paris, 1953.
(2) C. EIJKMAN, *Central bl. f. Bakt. I. Orig.*, 29, 1901, p. 841.
(3) J. A. ANDERSON, *J. Bact.*, 27, 1934, p. 69.
(4) M. BAYLISS, D. GLICK et R. A. SIEM, *J. Bact.*, 55, 1948, p. 307.
(5) G. SIERRA, *Antonie van Leeuwenhoek*, 23, 1957, p. 15.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1959.

(*Suite et fin*).

Untersuchungen über die Rolle der Ausbildungsform und der Vorbehandlung bei der Beurteilung der chemischen Aktivität einiger technisch wichtiger Präparate, V und VI, von ROBERT JAGITSCH, in *IVA*, 1, 1941; 1 fasc. photocopié 21 cm et 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Arkiv för kemi, mineralogi och geologi*, Bd 15 A, nº 17, 1942 : *Beitrag zur Deutung des Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung zwischen Oxyden und Salzen der Sauerstoffsäuren in Pulvergemischen*. I, av ROBERT JAGITSCH. — Bd 20 A, nº 18, 1945 : *Zur kinetik heterogener Austauschreaktionen*, von KARL-ERIK ZIMENS. — Bd 21 A, nº 17, 1946 : *Ueber den Oberflächenaustauch fester Stoffe und die darauf basierende Bestimmung von Oberflächengrössen*, von KARL-ERIK ZIMENS. — Bd 21 A, nº 16, 1945 : *Ueber Austauschreaktionen mit festen Stoffen*, von KARL-ERIK ZIMENS. — Bd 23 A, nº 16, 1946 : *Ueber die Ionenbeweglichkeiten in Photoschiten*, von KARL-ERIK ZIMENS. — Bd 26 A, nº 31, 1949 : *On the Surface activity of burnt pholerite preparations*, by SÖLVE CARLEN. — Bd 26 B, nº 7, 1948 : *The influence of Moisture on the Course of Sifting*, by A. ALBINSSON; 7 fasc. 22 cm.

Svällning av tegel och dess orsaker, av CLAES HEDIN, in *Tegel*, vol. 4, 1945; 1 fasc. 28,5 cm.

Zur Berechnung des chemischen Umsatzes in technischen Pulversystemen aus der exakt bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit, von ROBERT JAGITS, BJÖRN MATTSON, in *Chimia*, vol. I, fasc. 5, 1947. Aarau, Buchdruckeri H. R. Sauerländer; 1 tirage à part 30 cm.

Anomalies in the surface tension of fused Lead Borates, by S. CARLEN, in *Svensk Kemisk Tidskrift*, 59, 1947; 1 feuille 23 cm.

Untersuchung der Reaktionskinetik im System Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, von ROBERT JAGITSCH, in *Zeitschrift für Naturforschung*, Bd 4 *a*, Heft 2, 1949; 1 tirage à part 27 cm.

Study of glass batch melting by radioactive tracing, by STIG LINDROTH, in *Journal of the American Society*, vol. 32, nº 6, 1949; 1 tirage à part 27 cm.

Extraits de *Arkiv for mineralogi och geologi*, Bd 1, nr 2, 1949 : *Geologische Diffusionen in kristallisierten Phasen*. Mitteilung I und II, von ROBERT JAGITSCH. — Bd 4, nr 26, 1952 : *Diffusion von radioaktiven Eisen in Eisen (3)-oxyd und zink-Eisen-Spinell*, von ROLAND LINDNER. — Bd 4, nr 27, 1952 : *Selbsdiffusion im Bleioxyd*, von ROLAND LINDNER. — Bd 5, nr 26, 1953 : *Anwendung radioaktiver Indikatoren auf die Untersuchung von Pulverreaktionen in Silikatsystemen*, von URSULA BRUNE,

ROLAND LINDNER. — Bd 5, nr 29, 1953 : *Selbstdiffusion in Bariummetatinatat*, von ANTONIO GARCIA-VERDUCH, ROLAND LINDNER. — Bd 6, nr 27, 1953 : *Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf Mahl- und Separierungsvorgänge bei festen Stoffen*, von AKE ALBINSSON. — Bd 7, nr 4, 1954 : *Kinetic study of the zirconium silicate/calcium oxide reaction*, by DEMETRIO A.-ESTRADA. — Bd 7, nr 31, 1954 : *Diffusion von radioaktivem Blei in Bleioxydationsschischten*, von ROLAND LINDNER, HALDUN N. TEREM. — Bd 7, nr 62, 1954 : *Kontinuierliche Messung der Selbsdiffusion im Kalziumorthosilikat*, von ROLAND LINDNER, ERICH SPICAR. — Bd 8, nr 4, 1955 : *The Kinetics of the polymorphic transformation of silver sulphate*, by GEORG JOHANSSON. — Bd 8, nr 17, 1955 : *The mechanism of the polymorphic transformation of mercuric iodide*, by GEORG JOHANSSON. — Bd 8, nr 46, 1955 : *Some aspects on the stannic oxide-zinc oxide powder reaction*, by V. ALEIXANDRE, A. G. VERDUCH. — Bd 9, nr 25, 1956 : *Ueber die Synthese einiger Skarnminerale aus den pulverförmigen Komponenten*, von ROBERT JAGITSCH. — Bd 9, nº 38, 1956 : *Self-diffusion in zinc stannate and stannic oxide*, von ROLAND LINDNER, OLLE ENQVIST. — Bd 11, nr 25, 1957 : *Enthalpy titrations involving citrate and tartrate chelates*, by JOSEPH JORDAN, M. P. BEN-YAIR. Stockholm, Almqvist and Wiksell; 16 fasc. 24 cm.

Extraits de *Acta chemica scandinavica*, 4, 1950 : *Die kinetik im Gitter des Silbersulfates*, von GEORG JOHANSSON, ROLAND LINDNER. — 5, 1951 : *Selbstdiffusion in Bleisilikaten*, von ROLAND LINDNER. — 6, 1952 : *Die Diffusion von radioaktivem Zink in Zink-Eisen-Spinell und Zinkoxyd*, von ROLAND LINDNER. — 6, 1952 : *Die Kinetik im Kalziumoxyd*, von ROLAND LINDNER; 4 fasc. 24 cm.

Fortschritte in der Technologie der Keramik, von FOLKE SANDFORD, in *Chemie-Ingenieur-Technik*, nr 8, 1950; 1 tirage à part 30 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, Bd 54, Heft 6, 1950 : *Radiometrische Adsorptionsanalyse*, von ROLAND LINDNER. — Bd 59, Heft 10, 1955 : *Bildung von Spinellen und Silikaten durch Reaktion im festen Zustand, untersucht mit der Methode radioaktiver Indikatoren*, von ROLAND LINDNER; 2 tirages à part 30 cm.

The catalytic Effect of kiln Atmosphere on Adsorption and Moisture expansion of Fired Wheteware Bodies, by FOLKE SANDFORD, in *The Journal of the American Ceramic Society*, vol. 34, nº 6, 1951; 1 tirage à part 28,5 cm.

Porengrösse und Frostbeständigkeit an Bausteinen, von O. CARLSSON, in *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, Bd 31, Heft 7, 1954; 1 tirage à part 30 cm.

Diffusion von radioaktiven Kupfer in technischen Stahl, von ROLAND LINDNER, F. KARNIK, in *Acta metallurgica*, vol. 3, nº 3, 1955; 1 feuille 27,5 cm.

Extraits de *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, nº 2, 1955 : *Studies on Solid State reactions with Radiotracers*, by R. LINDNER. — Vol. 23, nº 5, 1955 : *Diffusion of radioactive calcium in* $Ca_3Si_2O_7$, by ROLAND LINDNER, ARTHUR S. OBERMAYER; 2 feuilles 27 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Physikalische Chemie neue Folge*, Bd 6, 3/4, 1956 : *Selbstdiffusion und Reaktion in Oxyd- und Spinellsystemen*, von ROLAND LINDNER, A. AKERSTRÖM. — *Silikalbildung durch Reaktion im festen Zustand*, von ROLAND LINDNER; 2 fasc. 23,5 cm.

Some problems of solid state chemistry, by ROLAND LINDNER. Report to the Xth. Solvay Council, Brussels may 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1959.

Académie serbe des sciences. *Monographies.* Tome CCCXVIII, Institut de la langue serbocroate, n° 3. *Dictionnaire botanique de noms de plantes, scientifiques et populaires accompagnés de noms correspondants en russe, anglais, allemand et français*, par Dragutin Simonović. Beograd, 1959; 1 vol. 25 cm.

Estratto dogli *Annali della Sperimentazione Agraria* (nuovo serie); 1956. *Comportamento della razza* TG *e rispettivi incroci con la razza* AP *in diverse provincie d'Italia*, par P. Lorenza Lombardi. Vol. XII, num. 6, 1958 : *Cultivar di* Morus alba *e* M. nigra *esistenti nella stazione agraria sperimentale di Ascoli Piceno*, par P. Lorenzo Lombardi. Roma; 2 fasc. 24,5 cm.

A clinical study of the haemagglutination reaction in tuberculosis, by Jan Spångberg. Thèse, in *Acta tuberculosea Scandinavica*, suppl. XLVI. Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1959; 1 fasc. 25 cm.

Studies on the interaction of zinc and other bivalent metals with the contractile element in glycerol extracted muscle, by K. A. Paul Edman. Thèse, in *Acta societatis medicorum Upsaliensis*, vol. LXIV, n°s 1-2, 1959; 1 fasc. 22,5 cm.

Studies on sialic-acid-containing glycoproteins, by Lars Odin. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 22,5 cm.

Studies on partially hydrolyzed dextran with special reference to its use for plasma volume determinations in man, by Lennart Jacobsson. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktrickeri AB, 1959; 1 fasc. 22,5 cm.

Studies on the inhibitory effects of sugars upon plant roots, by Göran Stenlid. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktrickeri AB, 1959; 1 fasc. 23 cm.

Académie des sciences de l'U.R.S.S. *Service des latitudes*, par A. J. Orlov. Moscou, 1958; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Kornjasi jadranskog primorja (Coleoptera), (Coléoptères des rives de l'Adriatique), par Petar Novak. Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1952, 1 vol. 20 cm.

Prodomus flore briofita jugoslavije, par Zlatko Pavletic, Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1955; 1 vol. 24 cm.

Noviji pogledi u terapiji ozene (Nouveaux points de vue pour le traitement de l'ozène), par Branimir Gusic. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1951; 1 fasc. 19,5 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **JEAN LERAY** signale la présence de M. **MARCEL RIESZ**, Professeur honoraire à l'Université de Lund. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **PIERRE AUGER**, Consultant spécial de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (UNESCO), signale qu'une enquête internationale est ouverte sur les tendances principales de la recherche scientifique dans le domaine des sciences exactes et naturelles. Il invite les Membres de l'Académie à lui communiquer les indications qu'ils jugeraient opportunes.

M. **PIERRE LAFFITTE**, Directeur du Bureau de Recherches géologiques, géophysiques et minières, signale que ce Bureau organise des traductions en langue française de travaux étrangers, spécialement de langue russe. Il compte sur l'appui de ceux qu'intéresserait cette initiative.

M. **SALOMON LEFSCHETZ** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage sur le « *Symposium internacional de Topologia algebraica* », dont il était membre du Comité d'organisation, et qui s'est tenu à Mexico en août 1956.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **JEAN WYART** :

Les syénites métasomatiques du massif de Kirumba. Contribution à la lithogenèse des volcans du Kivu (Congo belge), par M. MARCEL-E. DENAEYER.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Flore générale de Belgique, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes*. Volume III. Fascicule II, par ANDRÉ LAWALRÉE : *Rubus*, par JOSEPH LEGRAIN.

2° *Note sulla « batteriosi del pioppo »*, par WALTER VIVANI.

3° *Kours mineralogiï*. I, par E. K. LAZARENKO.

4° Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Rapport annuel* 1958.

5° Osservatorio geofisico sperimentale, Trieste. *Bollettino di Geofisica teorica ed applicata*. Anno 1, 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MINÉRALOGIE. — *Transformation des sédiments argileux sous l'action de l'eau à température et à pressions élevées. Application au phénomène de granitisation.* Note (*) de MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**.

Lorsque des sédiments s'enfoncent dans des géosynclinaux, ils sont portés à des températures et des pressions élevées et subissent des transformations liées au métamorphisme régional. On peut essayer de reproduire ces phénomènes au laboratoire, pour expliquer la genèse des migmatites et des granites. Les expériences de R. W. Goranson (1), les travaux de J. F. Schairer, N. L. Bowen et O. F. Tuttle (2) sur le système silice, néphéline, kalsilite, les nôtres (3), ont montré que sous pression d'eau, les granites fondent à des températures relativement basses, réalisées dans l'écorce terrestre à des profondeurs de 10 à 20 km. Récemment, H. G. F. Winkler (4) a étudié les transformations produites dans trois argiles par un chauffage à des températures croissantes jusqu'à 800° sous une pression d'eau de 2 000 bars. Il a montré, qu'au-dessus de 700° C, il apparaît, à côté des cristaux où se concentrent les éléments ferromagnésiens, une phase liquide riche en silice et en alcalis qu'on peut qualifier de « granitique ».

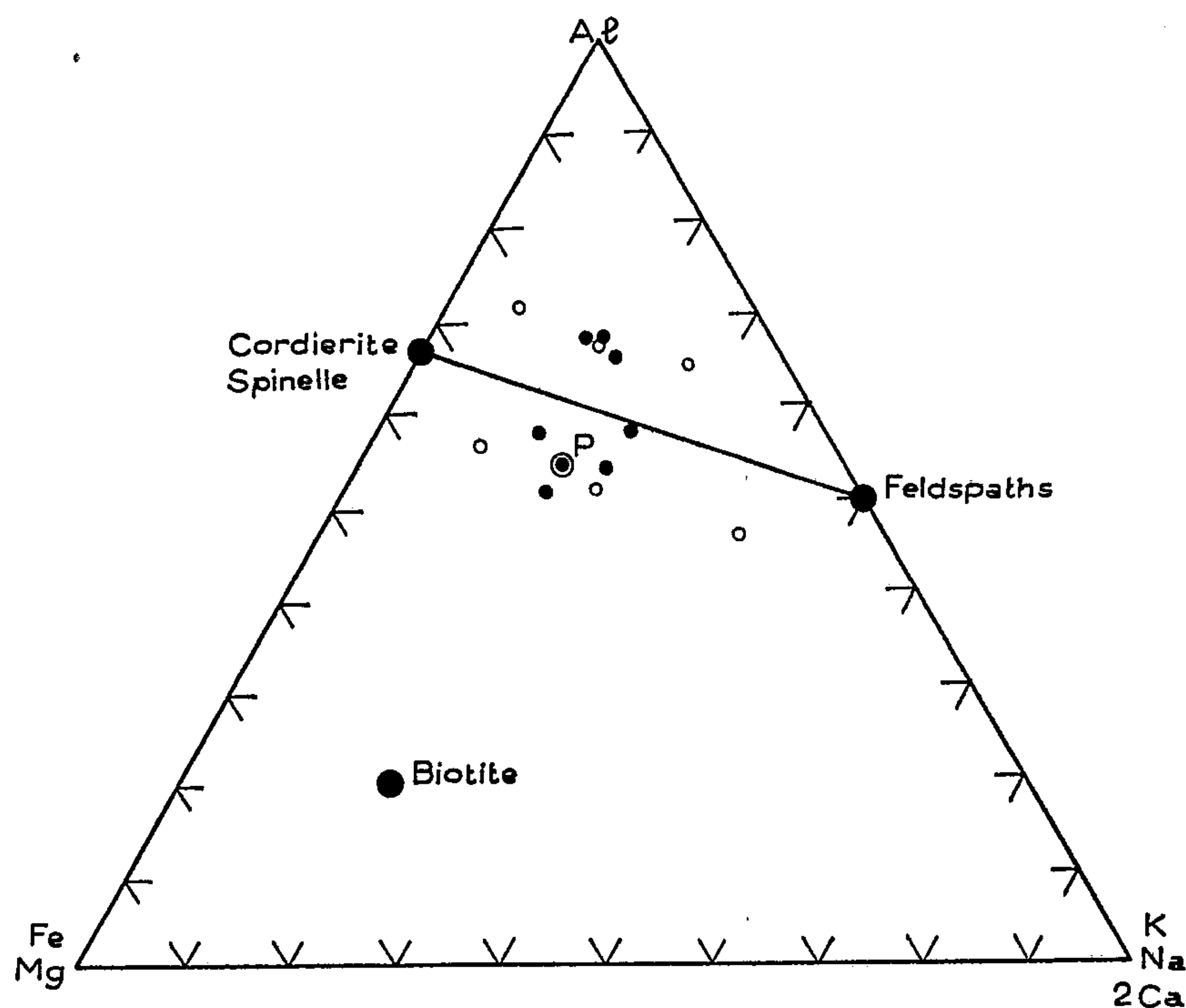
Nous avons, de notre côté, entrepris des recherches sur l'action de la température et de l'eau sous pression, à la fois sur des produits naturels et sur des mélanges artificiels, qui confirment, tout en les précisant, les résultats de Winckler.

Notre but était d'étudier l'influence de la composition chimique initiale sur la nature des cristaux et de la phase liquide en équilibre à haute température. Comme nous utilisons des autoclaves de forte capacité (40 ml) nos expériences portent sur plusieurs grammes de chacun des échantillons; de sorte que nous pouvons compléter nos identifications à l'aide des rayons X, comme on le fait habituellement, par des analyses chimiques et des observations optiques sur lame mince au microscope polarisant.

Nous avons utilisé sept sédiments argileux ou schisteux, marnes, argiles, ardoises (points noirs dans la figure) débarrassés de leur carbonate de calcium par un traitement à l'acide chlorhydrique étendu, et six produits entièrement synthétiques (points blancs dans la figure) ne contenant que K_2O, MgO, Al_2O_3 et SiO_2 préparés par mélange de silicate de potassium, de magnésie, d'alumine hydratée et de silice amorphe. Le fer contenu dans les sédiments était principalement à l'état ferrique, mais nous avons

pu vérifier qu'il passe tout entier à l'état ferreux dans les conditions réductrices régnant dans nos autoclaves.

Pour représenter la composition chimique de ces produits, il est commode d'utiliser un diagramme triangulaire donnant les proportions relatives d'ions alcalins (K + Na), d'ions ferromagnésiens (Fe + Mg) et d'aluminium. La très petite quantité de calcium présente est bloquée avec les alcalins, chaque Ca étant compté pour 2Na.



Dans ce graphique, tous les feldspaths sont représentés par un même point; il en est de même pour la cordiérite $(Mg, Fe)_2 Al_3(AlSi_5) O_{18}$ et les spinelles $(Mg, Fe) Al_2O_4$ qui jouent un rôle important dans les équilibres que nous étudions. Le point P représente la composition de la moyenne des sédiments pélitiques (sans carbonate) selon Clarke. On voit que nos échantillons entourent complètement ce point.

Ce mode de représentation est incomplet puisqu'il n'y figure pas la teneur en silice. Pour la plupart de nos produits, cette teneur était comprise entre 50 et 60 %; nous verrons plus loin les modifications qu'entraîne un changement de ce pourcentage.

Nous avons toujours opéré à 800° C sous une pression d'eau de 1 800 bars. Chaque échantillon est soumis à un premier chauffage de 24 h, suivi d'un broyage, puis d'un nouveau chauffage de 24 h. L'équilibre est alors, en général, atteint; la preuve en est fournie par le fait que des produits naturels et synthétiques de même composition chimique, mais de compo-

sition minéralogique initiale très différente, conduisent finalement au même assemblage de phases, intervenant dans les mêmes proportions.

La nature des cristaux formés dépend de la position des échantillons dans la figure.

Pour les échantillons dont le point représentatif est situé au-dessus du joint cordiérite (spinelle)-feldspath, il cristallise de la cordiérite et du spinelle. La cordiérite forme des prismes trapus, à section hexagonale, de quelques dizaines de microns, montrant la macle classique en « papillon ». Le spinelle, de la variété hercynite riche en fer et de composition $FeAl_2O_4$, forme de très petits octaèdres (quelques microns) verts; le spinelle n'apparaît que dans les produits naturels contenant du fer, et jamais dans les produits synthétiques qui n'en contiennent pas.

Pour les échantillons dont le point représentatif est situé au-dessous du joint cordiérite (spinelle)-feldspath, il s'ajoute aux cristaux précédents de la biotite en très fines lamelles sans formes définies. La position de l'échantillon par rapport au joint cordiérite-feldspath joue un rôle essentiel dans la cristallisation de la biotite; il est facile de la faire apparaître ou disparaître, à volonté, en faisant franchir ce joint au point représentatif d'un échantillon donné, soit par addition de magnésie pour la faire apparaître, soit d'alumine pour la faire disparaître. A mesure que la cordiérite, le spinelle et la biotite cristallisent, le milieu dans lequel ces minéraux se forment s'enrichit en silice et en alcalis et finit par fournir une phase liquide abondante qui, après refroidissement rapide, donne un verre transparent en lame mince, et dont l'indice de réfraction, variant peu autour de 1,50, est celui d'une rétinite.

Pour les échantillons naturels, contenant du fer et ayant donné naissance au spinelle hercynite, celui-ci se transforme progressivement en cordiérite si l'on ajoute de la silice. Si, au contraire, on diminue la teneur en silice, on observe la transformation inverse de la cordiérite en spinelle et la teneur en silice de la phase liquide est moins grande. Le point de cristallisation de ce verre se trouvant relevé, on a pu constater alors la formation d'orthose et d'une quantité moins grande, sinon nulle, de verre.

La composition chimique du verre peut être calculée en faisant l'hypothèse que la totalité des éléments ferromagnésiens entre dans les phases cristallisées; les résultats ainsi obtenus ont pu être contrôlés par un dosage de ces phases aux rayons X.

Pour les échantillons dont les points représentatifs sont au-dessous de la ligne cordiérite-feldspath, la composition du verre est celle d'un mélange de feldspath et de quartz; pour les points situés au-dessus de la ligne cordiérite-feldspath, il s'ajoute à la composition précédente des quantités d'alumine pouvant atteindre 10 %. Un tel verre en cristallisant donnerait naissance à un « granite à corindon normatif ».

Ces expériences montrent que sous la seule action de la température et de l'eau à des pressions qui se retrouvent à des profondeurs de l'ordre de 10 à 20 km, les sédiments pélitiques qui sont les plus abondants se transforment en fournissant, par cristallisation progressive, le spinelle hercynite, la cordiérite et, si la teneur initiale en alumine n'est pas trop élevée, la biotite. Les éléments ferromagnésiens se concentrent donc dans ces minéraux qui sont en équilibre dans un liquide, véritable « magma » ayant la composition chimique d'un granite. Il est certain qu'il s'agit, dans ces expériences, d'un magma granitique assez particulier, riche en potassium et contenant peu de sodium et de calcium.

D'autre part, si la présence de biotite en équilibre avec le magma est bien compatible avec la présence de ce mica dans les granites, il reste à expliquer ce que deviennent les quantités importantes (jusque 50 %) de cordiérite et de spinelle qu'on trouve bien dans certains gneiss et certains granites, mais en proportion plus faible. Se séparent-ils par gravité du « magma » liquide, ou plutôt sont-ils transformés, au cours du refroidissement lent, en d'autres minéraux parmi lesquels la muscovite et la sillimanite ? C'est une question que nous essayons de résoudre.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) R. W. GORANSON, *Amer. J. Sc.*, 22, 1931, p. 481-502.

(2) J. F. SCHAIRER, *J. Geol. Chicago*, 58, 1950, p. 512-517; N. L. BOWEN et O. F. TUTTLE, *J. Geol. Chicago*, 58, 1950, p. 489-511.

(3) J. WYART et G. SABATIER, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 80, 1957, p. 399-401.

(4) H. G. F. WINKLER, *Geoch. Cosm. Act.*, 13, 1957, p. 42-69.

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique de la partie orientale du massif de la Sierra Nevada (Andalousie).* Note (*) de Mlle **Anne Faure-Muret**, MM. **Luis Solé**, **José-Maria Fontboté** et **Paul Fallot.**

Dans une Note récente [1] fut décrite l'allure du pli de fond de la Sierra Nevada sur la transversale du Veleta. Son versant méridional s'est montré régulièrement incliné vers le Sud où il disparaît, à hauteur du Bas Rio de Trevelez, sous le complexe alpujarride. Cette allure se maintient vers l'Est et les micaschistes sombres de la Sierra Nevada règnent, toujours avec le même pendage, dans tout le versant, jusqu'au Sud de la route d'Orgiva. Le cours moyen, subséquent, du Rio de Trevelez y est encaissé dans une profonde gorge, au versant sud de laquelle la Mischungszone n'affleure que selon une bande très étroite, parce qu'elle est recouverte en biseau par les éléments alpujarrides décollés des Cerillos Negros.

Plus à l'Est, aux abords de Trevelez, les micaschistes sombres sont affectés d'un petit synclinal provoquant, à l'aval de la localité, des pendages Nord-Nord-Est de 25 à 30°. Le village, encaissé dans la haute vallée de ce nom, n'est qu'à 7 km au Sud-Est du Mulhacén, dont la série s'abaisse régulièrement dans le grand éperon du Prado Llano qui domine le ravin. On a vu que cette série appartient aux termes inférieurs des micaschistes. Il s'ensuit que les couches entamées par le petit pli de Trevelez doivent correspondre à des niveaux particulièrement profonds du complexe de la Sierra Nevada. Ce sont toujours les micaschistes typiques de cette série, à muscovite prédominante et biotite. Localement, ils sont chargés de lentilles allongées ou de bandes leucocrates dessinant des plis ptygmatiques. En fait il s'agit la presque essentiellement de quartz de ségrégation. Quant aux plis ils nous paraissent traduire l'effet de décollements différentiels dans certaines couches. Leurs axes appellent une étude détaillée que nous n'avons pu entreprendre.

Ce versant fut étudié par Westerweld [2]. La carte de cet auteur donne une bonne idée de la façon dont la Mischungszone frange les micaschistes du noyau de la Sierra Nevada, en pendant au Sud ou au Sud-Est.

La coupe transversale de l'ensemble peut être aisément relevée par la route franchissant la chaîne au Puerto de la Ragua (L. S. et P. F., 1949; A. F-M et P. F., 1957; J.-M. F., 1958) des abords de Picena, au Sud jusqu'à la Calahorra, au Nord.

Ce profil est la réplique fidèle de celui qu'a fourni le Veleta 35 km plus à l'Ouest. Il est caractérisé par ceci que la série des micaschistes y dessine un anticlinal toujours unique et allongé en direction Ouest-Est mais beaucoup plus surbaissé. Son axe passe un peu au Sud du col, qui est vers 2 000 m d'altitude. La coupe transversale s'exprime par un arc dont, à la cote 1000, la corde mesure 20 km et la flèche 3 000 m. Le grand pli

de la Sierra Nevada, tout en restant largement dessiné, s'ennoie doucement vers l'Est-Nord-Est. Les pendages sont dans tout le flanc méridional, de 20° au Sud.

Des prélèvements y ont été effectués à des niveaux qui, étant donné que le pendage est peu différent de l'inclinaison du versant, n'intéressent qu'une tranche de couches d'environ 400 m. Les caractères pétrographiques y sont, comme sur la transversale du Veleta, remarquablement constants. Il s'agit de micaschistes à muscovite abondante, biotite rare, le plus souvent chloritisée. Ces roches sont généralement pauvres en quartz et, comme plus à l'Ouest, caractérisées par la présence du graphite. Certains lits sont à chloritoïde, d'autres à grenats.

Au flanc septentrional de l'anticlinal et de la chaîne, les pendages passent au Nord et s'accusent. Bien visibles dans les ravins, ils varient entre 20 et 30°, dans le haut du versant et jusque vers 1500 m d'altitude, pour atteindre et dépasser 60° au bas des pentes.

Du fait de cette disposition, les horizons qui affleurent au flanc méridional du massif apparaissent comme des termes relativement profonds de la série et ce sont des horizons plus élevés qu'on coupe en descendant vers le Nord. Ceux-ci doivent, compte tenu des pendages, totaliser environ 3 000 m. Leurs assises successives y montrent toujours les mêmes caractères, mais les lits à grenats y deviennent plus fréquents et dans certains horizons apparaissent quelques albites bourrées d'inclusions opaques.

Les micaschistes ne comportent, sur ce profil, que quelques rares passées de grès d'ailleurs métamorphiques. Mais 7 km plus à l'Est, le Cerro Dólar (1229 m), qui correspond à une zone un peu plus externe de la série, comporte une masse assez importante de grès tendres, ce qui tendrait à faire penser que, sur la transversale correspondant à la route, on est encore dans des parties relativement profondes du complexe.

La partie supérieure des schistes de la Sierra Nevada atteint la haute Rambla de San Gregorio et la cote 1274 dominant au Nord le collet emprunté par le chemin unissant La Calahorra à Ferreira.

Les schistes albitiques et les gneiss de la Mischungszone leur font suite. Zermatten [3] y a distingué deux ensembles : une série inférieure pauvre en marbres et un ensemble supérieur très albitisé et riche en marbres.

Le tout est recouvert par le Trias alpujarride formant les collines de la Calahorra, du Cerro de Juan Canal, du Cerro Cardal et du Nord de Dólar, tous éléments qui ont été définis par le même auteur. Selon la transversale décrite, la puissance observable de la Mischungszone varie de 100 à 300 m.

Pas plus que sur la coupe par le Veleta, il n'apparaît ici de démarcation franche entre les deux complexes de la Sierra Nevada et de la Mischungszone. Le contact très redressé au Sud du Cerro de Juan Canal dans la haute Rambla de San Gregorio peut correspondre à une concordance ou

à une accordance. Toutefois, plus à l'Est, au Cardal distant de 2 km et à Dólar, distant de 5 km, la Mischungszone principalement formée de marbres avec, à la base, très peu de micaschistes feldspathiques, repose en discordance très claire sur les schistes de la Sierra Nevada.

Au versant sud nous n'avons rien observé de net mais la question s'y pose dans des termes particuliers.

En effet, un profil d'ensemble dans la zone de la route montre, avons-nous vu, que les termes micaschisteux dans lesquels est taillé ce versant, appartiennent à des horizons assez profonds. Ceux-ci sont surmontés au Nord par des termes plus élevés qui totalisent environ 3 000 à 3 500 m.

Au bord méridional du massif, le pendage visible des micaschistes profonds demeure extrêmement faible jusqu'à 3 km de Picena. Les terrains superficiels les masquent ensuite dans la zone traversée par la route. Mais, même en supposant, ce qui est peu vraisemblable, un brusque et fort redressement des pendages, il ne reste plus assez de place, pour la retombée des 3 000 m de la partie supérieure de la série, avant d'arriver à la Mischungszone du Sud de Picena. Il faudra donc invoquer ici soit une grande faille que rien ne paraît indiquer, soit une discordance de la Mischungszone et le repos de celle-ci jusque sur des termes assez profonds de la série de la Sierra Nevada.

L'allure d'ensemble du pli de la Sierra Nevada est aussi régulière sur cette transversale que plus à l'Ouest. Nous y avons recherché les traces de plissements autrement orientés que l'anticlinal majeur de la Sierra Nevada. En dehors de quelques gauchissements épisodiques et sans continuité, il ne nous est apparu aucun accident notable dans le secteur que nous avons parcouru.

Au pied du versant septentrional, Zermatten a esquissé la position d'un synclinal de Mischungszone axé Est-Ouest. Son étude serait à reprendre. En tout cas, sur le prolongement occidental de ce pli, nous n'en avons plus retrouvé la suite. Le mamelon cote 1288 et l'éperon de Las Zorreras montrent uniformément des pendages Nord de 20 à 30°. Plus à l'Ouest entre les Ramblas de Benejar et l'Alquife la série de la Sierra Nevada, localement gauchie, pend au Nord-Est pour reprendre, au Sud d'Alquife, un pendage régulier vers le Nord.

Des variations apparaissent, à la vérité, à l'Ouest et au Nord-Ouest de Jeres del Marquesado. La masse des micaschistes de la Sierra Nevada s'y avance vers le Nord jusqu'à l'Occident de Cogollos de Guadix. Un dessin synclinal adouci s'ébauche au Sud du Secano (Ouest de Lanteira) par des pendages Sud de 15° qui passent ensuite au Sud-Est. Plus au Nord, on retrouve un pendage Sud plus adouci dans l'éperon de Las Viñas, à l'Ouest duquel s'embranche une belle route qui rejoindra, à flanc de coteau la maison forestière de la Calahorra. L'axe Ouest-Est d'un anticlinal adouci passe 1 km plus au Nord. L'éperon de la Lori et l'étroite croupe de la Virgen de la Cabeza appartiennent à son flanc septentrional.

A l'Est de la transversale du Puerto de la Ragua, le Sud du Cerro Dólar montre un léger dessin synclinal qui est, comme ailleurs, axé Est-Ouest. Nous ignorons ce qu'il en est des régions plus orientales.

Ces notations suffisent à montrer (sous réserve de l'étude des prolongements du tronçon de synclinal de la Mischungszone entrevu par Zermatten dans la région de la Maison forestière du Sud du Cerro de Juan Canal) que tout le pied du versant nord du massif ancien est formé par des schistes de la Sierra Nevada. Les accidents affectant ces couches sont peu accusés et leurs axes sont orientés à peu près Est-Ouest : comme l'axe du grand anticlinal de la Sierra Nevada.

Quant à la Mischungszone, elle présente les mêmes caractères que plus à l'Ouest avec la même métasomatose albitique et des marbres identiques, ainsi que Zermatten l'avait déjà observé.

L'anticlinal de la Sierra Nevada forme donc une entité structurale bien définie. Son axe, approximativement orienté Ouest-Est, s'ennoie vers l'Est en direction de Gergal et Tabernes où le pli s'articule, toujours par sa série schisteuse sombre, avec celui un peu plus externe de la Sierra de Filabres qui le relaie au Nord-Est.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3247.

(2) J. WESTERWELD, *De Bouw des Alpujarras en het tektonische verband der oostijke Betische Ketens* (*Thèse*, Delft, 1929).

(3) H. L. J. ZERMATTEN, *Geologische onderzoekingen in de Randzone van het venster der Sierra Nevada* (*Spanje*) (*Thèse*, Delft, 1929).

PHYSIQUE MÉDICALE. — *La biopsie gastrique dirigée.*

Note de MM. ARMAND DE GRAMONT, CHARLES DEBRAY et PIERRE HOUSSET.

Grâce à un appareillage d'un type nouveau, des prélèvements biopsiques peuvent être effectués dans l'estomac en des régions choisies par le gastroscopiste. Dans nombre de cas ces prélèvements examinés histologiquement permettent de reconnaître le cancer et de recourir plus tôt à la chirurgie.

On sait que l'examen endoscopique de l'estomac à l'aide d'un tube optique est d'un très grand intérêt pour le diagnostic des diverses affections gastriques, comme le montre le livre remarquable du Docteur F. Moutier. Le perfectionnement récent des gastroscopes (traitement antireflet des nombreuses surfaces optiques qui permet de quintupler la transparence de l'ensemble du dispositif; prise de photographies intra-gastriques grâce à de nouvelles lampes à incandescence ou à décharges électroniques et même prise de films cinématographiques à travers le gastroscope) ont donné plus de précision à cette technique.

Mais le problème pratique essentiel restait à résoudre : celui de savoir devant une lésion gastrique, ulcéreuse ou proliférante, s'il s'agit d'une lésion bénigne justiciable d'un traitement médical ou d'un cancer pour lequel, dans l'état actuel de la science médicale, la seule thérapeutique est chirurgicale. En effet l'aspect macroscopique, vu à travers le gastroscope, ne permet pas le diagnostic de certitude que seule l'étude histologique portant sur un fragment biopsique peut donner.

L'appareil que nous présentons a un diamètre de peu supérieur à celui du gastroscope d'observation. La biopsie, utilisant une sonde spéciale à « aspiration-section » peut se faire sous le contrôle de la vue en un point choisi et sans danger pour le malade. A l'introduction, la sonde est accolée au gastroscope. Une fois en place, il y a lieu de faire émerger la sonde dans le champ visuel de l'observateur. Une poussée exercée sur la sonde avance plus ou moins l'extrémité qui porte le guichet biopsique de 2 mm de diamètre, tout en l'écartant grâce à un système de biellettes. Quand le guichet vient au contact de la paroi gastrique, une portion de muqueuse se trouve aspirée à l'intérieur de la sonde où règne une dépression produite par une trompe à eau. Une lame d'acier tournante vient alors sectionner la muqueuse ainsi herniée et fermer le guichet. Ceci nécessite différents organes : le dispositif qui détermine l'érection de la sonde à biopsie, le câble qui commande le couteau de section et le système d'aspiration. Pour faciliter le prélèvement sous contrôle visuel, on insuffle plus ou moins d'air dans l'estomac, ce qui rapproche la paroi gastrique à distance convenable de la sonde biopsique.

Les premiers appareils d'observation étaient constitués par un tube spiral en glucinium, métal mou qui devient, après traitement, dur et élastique. Le gastroscope biopsique actuel est composé d'une enveloppe

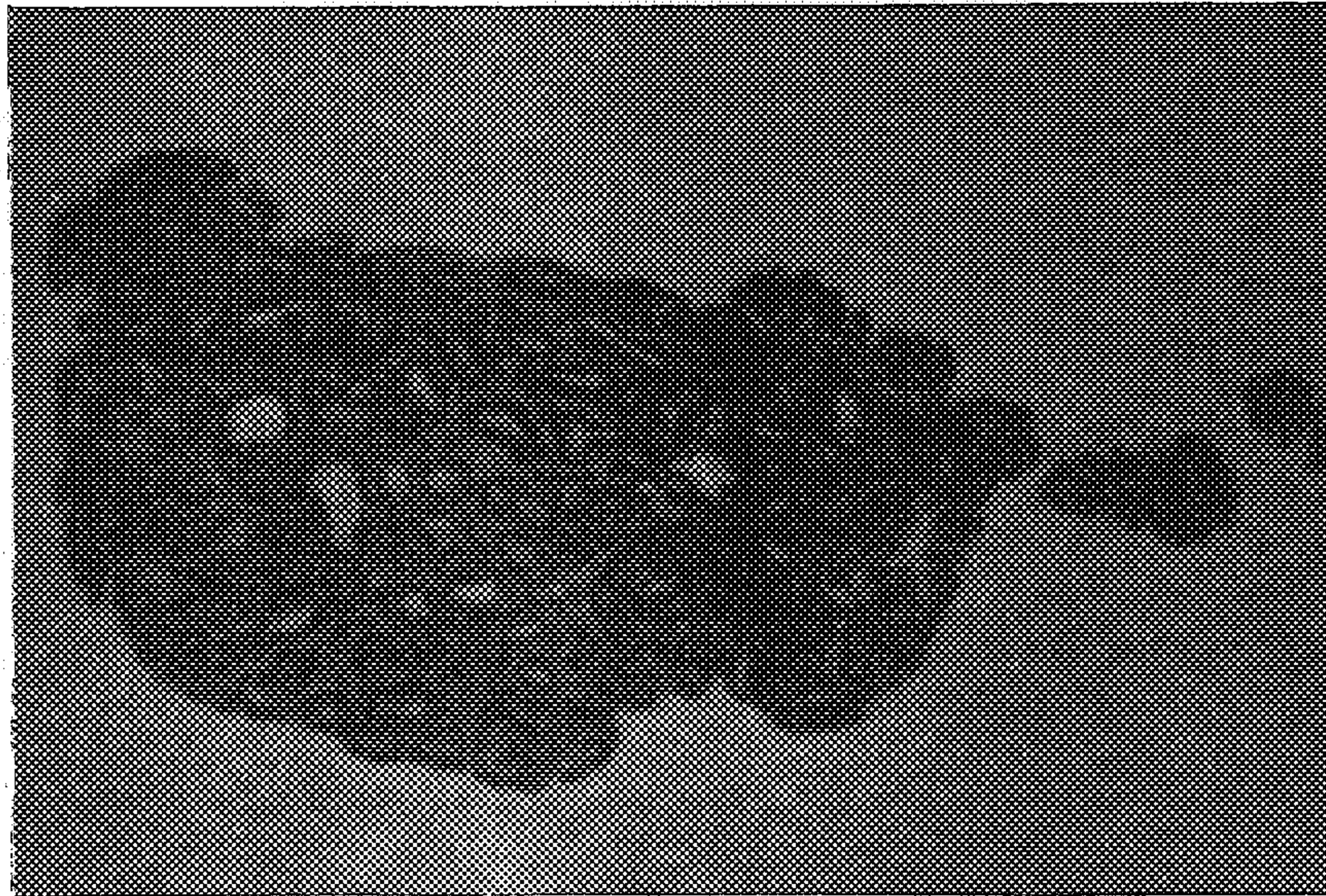


Fig. 1. — Fragment de muqueuse partiellement envahie par une prolifération glandulaire maligne. (G × 30.)



Fig. 2. — Détail d'une zone néoplastique à structure mixte, à la fois glandulaire, anaplasique et infiltrante. (G × 200.) Coloration hématéine-éosine-safran.

de matière plastique de section ovale contenant le système optique du gastroscope et un canal pour la sonde et sa commande.

Il est utile de prélever plusieurs fragments biopsiques. Ceux-ci, une fois extraits de la sonde, sont étudiés selon les techniques histologiques habituelles et le résultat de la biopsie peut être donné très rapidement. Parmi les prélèvements réalisés jusqu'ici, nous avons choisi le cas d'une ulcération gastrique invisible radiologiquement, découverte par la gastroscopie. La biopsie pratiquée immédiatement a montré qu'il s'agissait d'un cancer ulcéré et l'opération a pu être réalisée dans les délais les plus brefs (*fig.* 1 et 2).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les systèmes triples orthogonaux.*
Note de M. **Georges Bouligand.**

A partir d'un principe résolvant que j'ai posé dans une Note (N) et de calculs complémentaires effectués par M. R. Gloden dans une Note (N'), je détermine le champ des trièdres principaux, puis les surfaces du système. Étude d'exemples [1].

1. Le cas prototype des quadriques homofocales réunit des caractères dignes d'intérêt pour une étude générale d'un système triple orthogonal (STO). Du point de vue réel, ses trois familles apparaissent distinctes. Dans le champ complexe, elles interdépendent, d'après la manière dont le paramètre u figure en l'équation ponctuelle de ces quadriques (au 3e degré). Aussi Darboux écrivait-il $f(x, y, z, u) = 0$ l'équation groupant les surfaces Σ_u d'une *famille de Lamé*, alors même que, dans le champ réel, u serait uniforme en x, y, z. Comme il arrive pour les surfaces de niveau de $x^\alpha y^\beta z^\gamma$, une telle famille peut rompre avec les deux autres, seules interdépendantes [2]. Dans une théorie très large des fonctions où la variable est un point M d'un espace convenu, auquel on fait correspondre une figure d'une classe (Γ), la méthodologie propre aux (STO) est donc un thème notoire, et difficile à divers titres : classement des singularités, passage du local au global. A des fins de compacité, le caractère anallagmatique du sujet impose de le traiter, non point dans l'espace euclidien R^3, mais sur une variété $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 1$ d'un R^4. Il faut cependant commencer par l'*examen local*, en opérant dans une région d'un R^3 avec les notations de (N) et de (N').

Je reprends donc le couple d'équations $f = 0$, $g = 0$ que voici

$$pq + Ap + Bq = 0, \qquad p^2 - q^2 + 2(Gp + Hq) = 0,$$

introduisant une équation pfaffienne à triple jeu pour déterminer en chaque point réel (x, y, z) trois vecteurs $(p, q, -1)$ non parallèles à la verticale Oz, réels eux aussi dès que la condition

$$(\Omega) \qquad 2(BG - AH) + 1 = 0$$

entraînant l'orthogonalité de deux d'entre eux (d'ailleurs quelconques) est vérifiée, et en outre, normaux en M aux trois familles du système. Elles n'existent que sous les conditions d'intégrabilité obtenues dans (N')

$$(\mathrm{CI}) \qquad \begin{cases} 2(AG_z - GA_z) = 2G_y + B_y - A_x, \\ 2(BH_z - HB_z) = 2H_x + B_y - A_x, \\ AH_z - HA_z + BG_z - GB_z = A_y - B_x. \end{cases}$$

Ayant satisfait à (Ω) en posant $4G = A\theta - B^{-1}$, $4H = B\theta + A^{-1}$, on aboutit à un système (S) de trois équations imposées à A, B, θ et résoluble normalement par rapport à $AB\theta_z$ et aux dérivées logarithmiques,

par rapport à z, de A et B. L'opérateur $[f, g]$ qui vient d'être appliqué aux deux équations initiales en p, q agissant linéairement sur chacun des couples (A, B) et (G, H) quand l'autre est fixé, on peut constater que la structure des (CI) répond bien à cette bilinéarité. D'où la linéarité de (S) par rapport à θ, quand on a fait un choix adéquat de (A, B), c'est-à-dire en vertu duquel l'équation $f = 0$ serait *capable d'un* (STO).

L'efficacité de $f = 0$, $g = 0$ avec coefficients A, B, G, H déterminés par (S) n'est que locale (comme déjà l'équation de Lamé dans les traités classiques) : on en juge par un (STO) formé de surfaces parallèles Π, ce qui oblige, ayant écrit la congruence de normales CgN, aux paramètres α, β, à réunir aux équations de passage obtenues les transposées de $f = 0, g = 0$, supplantant $(p, q, -1)$ par le vecteur unitaire (l, m, n) de même direction. Or les variables α, β sont locales dès que les Π ne sont pas topologiquement équivalentes au plan. Banal dans les recherches d'un demi-siècle au moins, cet exemple retrouve ici-même un rôle initiateur : pour indiquer notamment qu'une famille de surfaces parallèles à la frontière F d'un corps convexe avec saillants partout denses ne se laisse point adjoindre deux familles à détermination unique pouvant parachever un (STO), cela ne convenant pas plus à l'extérieur (vu l'indétermination des lignes de courbure sur les parties sphériques) qu'à l'intérieur (vu la multiformité de type infini, du système des normales abaissées, d'un point, sur F). Par cet exemple, on accède à diverses *transformations de contact*, exploitées déjà par la théorie qui nous occupe; elles ont l'avantage d'élargir en outre la géométrie différentielle en l'éclairant de ses lisières [3]. De plus, on trouve par là-même une occasion d'adapter notre principe résolvant en supplantant la congruence des verticales, soit par une autre congruence de droites (la gerbe issue d'un point, la congruence CgN, ...), soit par une congruence de cercles (ou d'un type anallagmatique plus large) en vue de *rejoindre la géométrie conforme*. Le faisceau linéaire de cônes introduit au début par $\lambda f + \mu g = 0$, dont les quatre droites de base étaient les tangentes principales en M et la tangente en M à la courbe de la congruence y passant, peut d'ailleurs être normal ou dégénérescent, comme il advient en choisissant CgN. Le principe est tout à fait général et facilite même les recherches sur l'interdépendance des familles.

2. Partant de l'aptitude du double champ de cônes, notamment en cas de données analytiques (du type Cauchy) sur une région du plan $z = 0$, à se laisser étendre dans son ambiance, ayant en outre retenu que cette extension détermine, en pareil voisinage V, *le champ des trièdres principaux*, si les données sur $z = 0$ l'y installent sans ambiguïté, je veux noter plusieurs aspects de la suite du problème. Notre adhésion à la méthode de Lagrange-Charpit en vue d'obtenir (S), condamne notre tentative de construction *pour instabilité* [1], sauf en exigeant des données les garanties de *dérivabilité*, avec *continuité*, jusqu'à un ordre suffisant, soit ω, pour lequel soient acquises dans V, des majorations uniformes bloquant l'oscillation de

chaque $D^{(\omega)}$ dans une marge assez étroite. Maintenant, par subordination de A, B, θ à (S), chacune des équations de Pfaff Pf_1, Pf_2, Pf_3 livrées localement par $f = g = 0$, est compatible et les lignes principales LP_i normales aux surfaces Pf_i et coupant une LP_j liée de même à Pf_j vont balayer une surface de la famille complémentaire. D'où, génération par courbes d'une des surfaces inconnues, sous réserve des précautions convenant à exclure l'instabilité. Toutes les applications, indépendamment du choix afférent de la congruence qui permet en chaque point d'introduire le faisceau de cônes, seront marquées des aspects ci-dessus. Celles qu'on rallie commodément à l'appareil de calcul du n° 1 proviennent surtout de cas d'invariance permettant, ou bien de recourir à un schéma de géométrie plane, ou de tabler sur la géométrie sphérique. Ici, je ne retiendrai que les simplifications procurées par la première.

3. A cette fin, une précaution s'impose : en se contentant d'exclure z de $f = 0$, on ne le voit pas toujours disparaître de $g = 0$. En prenant par exemple $A = y$, $B = -x$, on aurait des paraboloïdes homofocaux, et le (STO) qu'ils forment convient, avec tous ses translatés verticaux. Je m'en tiens, plus étroitement, au cas de A, B, G, H indépendants de z. Il présente l'intérêt de faire rencontrer des résolvants pour l'équation de Lamé propre à une famille translative $z = f(x, y) + u$. Appelant R, S, T les dérivées secondes de la composante verticale du vecteur normal unitaire, cette équation s'obtient en annulant le déterminant des neuf éléments (R, S, T), (r, s, t) et $(1 + p^2, pq, 1 + q^2)$.

Or les (CI) du n° 1 donnent, en vertu de nos hypothèses,

$$2G_y = 2H_x = A_x - B_y \quad \text{et} \quad A_y = B_x.$$

On peut donc poser

$$A\sqrt{2} = \varphi_x, \quad B\sqrt{2} = \varphi_y \quad G\sqrt{2} = \psi_x, \quad H\sqrt{2} = \psi_y,$$

d'où, compte tenu de (Ω), le système résolvant

$$(\Omega^*) \qquad \varphi_x\psi_y - \varphi_y\psi_x = 1$$

et

$$(\text{cl}) \qquad 2\psi_{xy} = \varphi_{xx} - \varphi_{yy},$$

qui fait intervenir un problème auxiliaire dans le plan $z = 0$. Il s'agit de trouver une transformation $x_1 = \varphi(x, y)$, $y_1 = \psi(x, y)$ qui *conserve les aires*, tout en respectant la condition linéaire (cl). On peut la remplacer par le couple $\varpi_x = \psi_x + \varphi_y$ et $\varphi_x = \psi_y + \varpi_y$. D'où un nouveau système de trois équations, lequel pour $\varphi_y \neq 0$ est résoluble en ϖ_y, φ_x, ψ_x (sinon, permuter x et y). On a donc un problème de Cauchy de type normal en donnant ϖ, φ, ψ pour $x = 0$, ce plan pouvant, dans une étude locale, n'intervenir que par une région (R). A ces données, on peut aisément substituer, celle du champ des trièdres principaux sur (R). On est alors

ramené au processus du n° 2, après avoir construit les lignes principales intéressant Pf_1, Pf_2, Pf_3. Le cas le plus immédiat est celui (DA) de données analytiques. Mais la solidarité avec un problème de conservation d'aires, capable d'étayer des recherches globales, sur les (STO) qui en dépendent, milite pour une étude appuyée sur les méthodes du cas non analytique.

La recherche d'une solution développable dans une région (R) en série de polynomes homogènes avec dérivées des ordres $\leqq k$ en résultant par le processus du cas (DA), imposerait aux deux séries

$$\sum_1^n \varphi^{(n)}(x, y) \quad \text{et} \quad \sum_1^n \psi^{(n)}(x, y)$$

d'une part les conditions issues de (cl) et disjointes pour les divers n, d'autre part les conditions en chaîne s'amorçant avec

$$\varphi_x^{(1)}\psi_y^{(1)} - \psi_x^{(1)}\varphi_y^{(1)} = 1, \qquad \varphi_x^{(1)}\psi_y^{(2)} + \varphi_x^{(2)}\psi_y^{(1)} = \varphi_y^{(1)}\psi_x^{(2)} + \varphi_y^{(2)}\psi_x^{(1)},$$

Les coefficients arbitraires adjoints à chaque nouvelle étape pour le couple de polynomes d'approximation est au nombre de 3. La valeur de k devrait dépasser 2, en raison des conditions défavorables apparues au n° 2, si l'on tentait, dans cette voie, de mécaniser le problème. Une méthode de déformation continue est toutefois préférable.

(1) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2462; R. Gloden, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1010.

(2) G. Darboux, *Leçons sur les systèmes orthogonaux*, 1910, p. 142.

(3) G. Bouligand, *J. Math. pures et appl.*, 9e série, 31, 1952, p. 141.

Les questions traitées dans ce travail suggèrent en théorie des surfaces des types d'opérateurs privilégiés : tel celui qui permet de calculer les longueurs d'arc sur la frontière F d'un corps convexe en recourant aux arcs correspondants sur les surfaces parallèles qui tendent vers F à l'extérieur de ce corps.

(4) *Rev. Scient.*, 86, 1948, p. 230. De ce fait, les lignes de tourbillon sont ici contre-indiquées.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur une certaine décomposition canonique d'un idéal en intersection d'idéaux primaires dans un anneau nœthérien commutatif.* Note (*) de M. **Vicente Ortiz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Comme le montre un exemple simple les exposants des composants primaires d'un idéal d'un anneau nœthérien commutatif ne sont pas en général univoquement déterminés; nous établissons l'existence d'une décomposition canonique avec exposants minimaux déterminée d'une façon unique. Nous étudions enfin le cas des idéaux homogènes.

1. Considérons l'anneau $A = K[x, y]$, K étant un corps commutatif et x, y des indéterminées sur K. On voit facilement que la décomposition

$$(x^2, xy) = (x^2, xy, y^n) \cap (x) \qquad (n \text{ entier positif}),$$

est normale et que (x^2, xy, y^n) est (x, y)-primaire avec un exposant $\rho_n = n$ si $n > 1$ et $\rho_1 = 2$. Ce qui montre qu'en général les exposants des composants primaires ne sont pas déterminés d'une façon unique. Cependant, nous avons le théorème d'unicité suivant.

2. *Tout idéal* $\mathfrak{a}$ *d'un anneau nœthérien commutatif admet une décomposition normale unique :*

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{q}_1^* \cap \mathfrak{q}_2^* \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n^*,$$

telle que si

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{q}'_1 \cap \mathfrak{q}'_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}'_n$$

est une autre décomposition normale de $\mathfrak{a}$, ρ_i *et* ρ'_i *étant les exposants respectifs des idéaux* $\mathfrak{p}_i$*-primaires* $\mathfrak{q}_i^*$ *et* $\mathfrak{q}'_i$, *on a :*

a. $\rho_i \leq \rho'_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$;

b. si $\rho_i = \rho'_i$, *alors* $\mathfrak{q}_i^* \subseteq \mathfrak{q}'_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$.

Nous allons démontrer le théorème par récurrence. Il est évidemment vrai pour $n = 1$, supposons-le vrai pour toute décomposition normale dans laquelle figurent $n - 1$ composants. Dans l'ensemble des idéaux premiers essentiels $\mathfrak{p}_i$ de $\mathfrak{a}$, il y en a au moins un, $\mathfrak{p}_n$, qui n'est pas contenu dans les autres; alors, dans toute décomposition normale $\mathfrak{a} = \mathfrak{q}'_1 \cap \mathfrak{q}'_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}'_n$, l'idéal $\mathfrak{b} = \mathfrak{q}'_1 \cap \mathfrak{q}'_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}'_{n-1}$ sera toujours le même. Or, par hypothèse il existe pour $\mathfrak{b}$ une décomposition normale unique $\mathfrak{b} = \mathfrak{q}_1^* \cap \mathfrak{q}_2^* \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_{n-1}^*$ qui jouit des propriétés *a* et *b*; considérons toutes les décompositions normales $\mathfrak{a} = \mathfrak{q}''_1 \cap \mathfrak{q}''_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}''_n$ où l'exposant du $n^{\text{ième}}$ composant primaire $\mathfrak{q}_n$ est minimum, et soit $\mathfrak{q}_n^* = \cap \mathfrak{q}''_n$. Nous avons

$$\mathfrak{a} = (\mathfrak{q}''_1 \cap \mathfrak{q}''_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}''_{n-1}) \cap \mathfrak{q}''_n = \mathfrak{b} \cap \mathfrak{q}''_n = \mathfrak{b} \cap \mathfrak{q}_n^* = \mathfrak{q}_1^* \cap \mathfrak{q}_2^* \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n^*.$$

Or, $\mathfrak{q}_n^*$ est $\mathfrak{p}_n$-primaire puisqu'il est l'intersection d'une famille d'idéaux $\mathfrak{p}_n$-primaires avec des exposants bornés (tous sont égaux à ρ_n), et l'on voit que son exposant est ρ_n. La décomposition

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{q}_1^* \cap \mathfrak{q}_2^* \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n^* \tag{1}$$

est donc normale; montrons qu'elle satisfait aux conditions a et b.

Si $\mathfrak{a} = \mathfrak{q}'_1 \cap q'_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}'_n$ est une autre décomposition normale de $\mathfrak{a}$, on a $\mathfrak{q}_1^* \cap \mathfrak{q}_2^* \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_{n-1}^* = \mathfrak{q}'_1 \cap \mathfrak{q}'_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}'_{n-1}$ et d'après l'hypothèse de récurrence $\rho_i \leqq \rho'_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n-1)$; d'autre part, ρ_n étant le plus petit exposant du $n^{\text{ième}}$ composant primaire de $\mathfrak{a}$ on aura $\rho_n \leqq \rho'_n$. Si $\rho_i = \rho'_i$, $1 \leqq i \leqq n-1$, l'hypothèse de récurrence nous donne encore $\mathfrak{q}_i^* \subseteq \mathfrak{q}'_i$ et si $\rho_n = \rho'_n$ on a par construction $\mathfrak{q}_n^* \subseteq \mathfrak{q}'_n$.

Pour toute autre décomposition normale de $\mathfrak{a} = \mathfrak{q}'_1 \cap \mathfrak{q}'_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}'_n$ satisfaisant aux conditions a et b, on doit avoir $\rho_i \leqq \rho'_i$ et $\rho'_i \leqq \rho_i$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$ (condition a) et, par suite $\mathfrak{q}_i^* \subseteq \mathfrak{q}'_i$ et $\mathfrak{q}'_i \subseteq \mathfrak{q}_i^*$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$ (condition b), donc $\mathfrak{q}_i^* = \mathfrak{q}'_i$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$, ce qui prouve l'unicité de la décomposition $\mathfrak{a} = \mathfrak{q}_1^* \cap \mathfrak{q}_2^* \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n^*$ qui sera dite *canonique*.

Il convient de remarquer qu'une décomposition normale satisfaisant uniquement à la condition a du théorème n'est pas, en général, unique comme on le voit avec l'exemple suivant dans l'anneau A :

$$(x^2, xy) = (x) \cap (x^2, y) = (x) \cap (x^2, xy, y^2)$$

avec $\rho_1 = 1$ et $\rho_2 = 2$.

3. Lemme. — *Si* $\mathfrak{p}$ *est un idéal premier minimal d'un idéal* $\mathfrak{m}$, *alors le composant* $\mathfrak{p}$*-primaire de* $\mathfrak{m}$ *est l'intersection de tous les idéaux* $\mathfrak{p}$*-primaires qui contiennent* $\mathfrak{m}$.

La démonstration est immédiate [1]. Passons maintenant à l'étude de la décomposition canonique $\mathfrak{a} = \mathfrak{q} \cap \mathfrak{q}_1 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n$, où $\mathfrak{q}$ est $\mathfrak{p}$-primaire avec l'exposant ρ.

Théorème. — $\mathfrak{q}$ *est égal au* $\mathfrak{p}$*-composant* $\mathfrak{q}'$ *de* $\mathfrak{a} + \mathfrak{p}^\rho$.

Remarquons que $\mathfrak{p}$ est un idéal premier minimum de $\mathfrak{a} + \mathfrak{p}^\rho$, donc minimal, et par suite le composant $\mathfrak{q}'$ est univoquement déterminé. Or, nous avons $\mathfrak{a} + \mathfrak{p}^\rho \subseteq \mathfrak{q}$, donc $\mathfrak{q}' \subseteq \mathfrak{q}$ (lemme); d'autre part, puisque $\mathfrak{a} = \mathfrak{a} \cap \mathfrak{q}'$, on obtient la décomposition normale $\mathfrak{a} = (\mathfrak{q} \cap \mathfrak{q}') \cap \mathfrak{q}_1 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n$, et ρ' étant l'exposant de $\mathfrak{q}'$ on a $\rho' \leqq \rho$, mais d'après la condition a on doit avoir $\rho' \geqq \rho$, donc $\rho' = \rho$, d'où $\mathfrak{q} \subseteq \mathfrak{q}'$ (condition b) et par suite $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}'$.

Corollaire. — *Si* $\mathfrak{p}$ *est un idéal maximal, alors* $\mathfrak{q} = \mathfrak{a} + \mathfrak{p}^\rho$, *et si* $\mathfrak{a} = (0)$, *on a*

$$(0) = \mathfrak{p}_1^{(\rho_1)} \cap \mathfrak{p}_2^{(\rho_2)} \cap \ldots \cap \mathfrak{p}_n^{(\rho_n)}$$

$\mathfrak{p}_i^{(\rho_i)}$ *étant la « puissance symbolique » correspondant à* $\mathfrak{p}_i^{\rho_i}$.

4. Étudions maintenant la décomposition canonique d'un idéal homogène d'un anneau de polynomes $K_n = K[x_1, x_2, \ldots, x_n]$, K étant un corps commutatif et $x_1, x_2, \ldots, x_n$ des indéterminées sur K.

LEMME. — *Si $\mathfrak{q}$ est un idéal $\mathfrak{p}$-primaire de K_n et $\mathfrak{p}$ est homogène, alors l'idéal engendré par l'ensemble des formes de $\mathfrak{q}$ est aussi $\mathfrak{p}$-primaire et $\rho = \rho^*$, où ρ et ρ^* sont les exposants respectifs de $\mathfrak{q}$ et $\mathfrak{q}^*$.*

Tout d'abord $\mathfrak{q}^* \subseteq \mathfrak{p}$, ensuite si f et g sont deux formes de K_n telles que $fg \in \mathfrak{q}^*$ et $f \notin \mathfrak{p}$, alors $g \in \mathfrak{q}$, mais comme g est une forme il en résulte que $g \in \mathfrak{q}^*$; puis $\mathfrak{p}^\rho \subseteq \mathfrak{q}$, donc $\mathfrak{p}^\rho$ est engendré par des formes de $\mathfrak{q}$ et par conséquent $\mathfrak{p}^\rho \subseteq \mathfrak{q}^*$. Tout cela prouve que $\mathfrak{q}^*$ est $\mathfrak{p}$-primaire et que, comme $\mathfrak{p}^\rho \subseteq \mathfrak{q}$, on a $\rho^* \geqq \rho$, d'où $\rho^* = \rho$.

THÉORÈME. — *Les composants primaires figurant dans la décomposition canonique d'un idéal homogène $\mathfrak{a}$ de K_n sont homogènes.*

Soit

(1) $$\mathfrak{a} = \mathfrak{q}_1 \cap \mathfrak{q}_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_n,$$

cette décomposition, $\mathfrak{q}_i$ étant $\mathfrak{p}_i$-primaire et d'exposant ρ_i.

Le théorème est vrai pour $n = 1$. Supposons-le vrai pour $n - 1$ composants et démontrons-le pour n. Dans l'ensemble des idéaux premiers essentiels $\mathfrak{p}_i$ de $\mathfrak{a}$, il y en a au moins un, $\mathfrak{p}_n$, qui n'est pas contenu dans les autres, alors

(2) $$\mathfrak{b} = \mathfrak{q}_1 \cap \mathfrak{q}_2 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_{n-1}$$

est un composant isolé de $\mathfrak{a}$ et en conséquence homogène; d'autre part, (2) est une décomposition canonique de $\mathfrak{b}$ et d'après l'hypothèse de récurrence les $\mathfrak{q}_i$ ($i = 1, 2, \ldots, n-1$) sont homogènes. Soit $\mathfrak{q}_n^*$ l'idéal engendré par l'ensemble des formes de $\mathfrak{q}_n$ et ρ_n^* son exposant; nous allons montrer que

(3) $$\mathfrak{a} = \mathfrak{b} \cap \mathfrak{q}_n^*$$

et pour cela il suffit de montrer que $\mathfrak{b} \cap \mathfrak{q}_n \subseteq \mathfrak{b} \cap \mathfrak{q}_n^*$. Considérons $f \in \mathfrak{b} \cap \mathfrak{q}_n$, f étant une forme de K_n (on peut se borner aux formes parce que $\mathfrak{a}$ est homogène), alors $f \in \mathfrak{b}$ et $f \in \mathfrak{q}_n$, en conséquence $f \in \mathfrak{q}_n^*$. L'égalité (3) est donc démontrée, mais $\mathfrak{p}_n$ étant homogène, il en résulte que $\mathfrak{q}_n^*$ est $\mathfrak{p}_n$-primaire avec $\rho_n^* = \rho_n$ (lemme), donc

(4) $$\mathfrak{a} = \mathfrak{q}_1 \cap \ldots \cap \mathfrak{q}_{n-1} \cap \mathfrak{q}_n$$

est une décomposition canonique de $\mathfrak{a}$ et puisque $\rho_n^* = \rho_n$, on a $\mathfrak{q}_n^* \supseteq \mathfrak{q}_n$; or, par définition, nous avons $\mathfrak{q}_n^* \subseteq \mathfrak{q}_n$, d'où $\mathfrak{q}_n^* = \mathfrak{q}_n$, ce qui démontre le théorème.

Une démonstration très simple peut être donnée au moyen du théorème du paragraphe 3 : en effet, l'idéal $\mathfrak{q}_i$ doit être homogène puisqu'il est un composant isolé de l'idéal homogène $\mathfrak{a} + \mathfrak{p}^{\rho_i}$.

(1) *Cf.* KRULL, *Idealtheorie*, p. 9.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Interpolation d'espaces de Banach et applications* (II). Note (*) de M. **Emilio Gagliardo**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Suite de la Note (I). Étant donnés deux espaces de Banach, A, B, on étudie de façon générale le problème de définir des espaces de Banach « intermédiaires » liés seulement à la structure d'espace de Banach de A et de B, et invariants par transformations « quasi linéaires ».

1. Dans la Note (I), pour un couple d'espaces de Banach A, B avec $A \subset B$, A dense dans B, j'ai donné des définitions d'espaces de Banach « intermédiaires », liés seulement à la structure d'espace de Banach de A et de B. Si A et B sont deux espaces de Hilbert une définition d'espace de Hilbert intermédiaire m'avait été communiquée par J. L. Lions [1]. Ces définitions, étant invariantes par transformations linéaires, donnent immédiatement des théorèmes d'interpolation pour des transformations linéaires [2]. Dans cette Note, et dans une suivante, on généralise les constructions données dans (I), pour un couple d'espaces de Banach A, B arbitraires, et l'on en déduit un théorème d'interpolation pour des transformations qui généralisent les transformations « quasi linéaires ».

2. Soient A, B deux espaces de Banach.

[2.I] Définition. — *On désigne par* $A \cap B$ *un sous-ensemble linéaire de* A *identifié avec un sous-ensemble linéaire de* B, *la loi d'identification étant linéaire et telle que l'ensemble* Z *des couples* $(u, -u)$ *avec* $u \in A \cap B$ *soit fermé dans* $A \times B$.

[2.II] Remarque. — *Si* A *et* B *sont contenus algébriquement et topologiquement dans un espace vectoriel topologique séparé* S, *l'ensemble* $A \cap B$ *(c'est-à-dire la loi d'identification) induit par* S *satisfait aux propriétés énoncées dans* [2.I]. *Ces propriétés sont aussi toujours satisfaites si l'on prend* $A \cap B = 0$.

Soit E l'espace $(A \times B)/Z$ muni de la norme $\| u \|_E = \inf(\| v \|_A + \| w \|_B)$, $(v + w = u)$; E est le plus petit espace de Banach qui contient A, B, et qui induit dans A, B l'identification donnée par $A \cap B$.

[2.III] Définition. — *On appelle espace « intermédiaire » entre* A *et* B *tout espace de Banach* C *contenu algébriquement et topologiquement dans* E, *et lié seulement à la structure d'espace de Banach de* A *et de* B, *et à la loi d'identification de* $A \cap B$.

Soit $u \in E$. Considérons dans le quadrant $\Pi \equiv \{(x \geq 0, y \geq 0)\}$ l'ensemble $U \equiv U(u)$ des points (x, y) tels qu'il existe $v \in A$, $w \in B$, avec $u = v + w$, $\| v \|_A = x$, $\| w \|_B = y$. Il est bien naturel, pour définir un espace intermédiaire C, d'envisager une fonctionnelle $F[U]$ (satisfaisant à certaines hypothèses) : C pourra être défini par $F[U(u)] < +\infty$. Comme nous désirons établir des notions d'espaces intermédiaires invariants par

transformations linéaires [et « quasi linéaires », *voir* Note (III)] il est aussi naturel d'envisager les fonctionnelles F [U] qui dépendent seulement du domaine $M \equiv M(u)$ des points (x, y) tels qu'il y ait $\varphi \in A$, $\varpi \in B$, avec $u = \varphi + \varpi$, $\| \varphi \|_A \leqq x$, $\| \varpi \|_B \leqq y$. Par exemple avec $F[M] = \inf(x + y)$, $((x, y) \in M)$, on a $C = E$; avec $F[M] = \inf x$, $((x, o) \in M)$, on a $C = A$; avec $F[M] = \inf y$, $((o, y) \in M)$, on a $C = B$. Pour tout $u \in E$, le domaine $M(u)$ satisfait aux propriétés suivantes :

(i) M est convexe; si $(x, y) \in M$ alors $(x + h, y + k) \in M$, $(h, k \geqq o)$;

(ii) $M(\lambda u) = |\lambda| M(u)$, [$\lambda$ réel, $\lambda M \equiv \{(\lambda x, \lambda y)\}$ avec $(x, y) \in M$];

(iii) $M(u_1 + u_2) \supset M(u_1) + M(u_2)$, [$M_1 + M_2 \equiv \{(x_1 + x_2, y_1 + y_2)\}$ avec $(x_i, y_i) \in M_i$].

Soit F [M] une fonctionnelle définie (finie ou non) pour tous les domaines $M(u)$. On démontre facilement le

[2. IV]. Lemme. — *Pour que le sous-ensemble* C *des points* $u \in E$ *tels que* $F[M(u)] < +\infty$ *soit un « espace intermédiaire », muni d'une norme équivalente* [3] *à la quantité* $F[M(u)]$, *il suffit qu'on ait :*

$$(2.1) \qquad F[M(\lambda u)] \leqq c_0 |\lambda| F[M(u)] \qquad (\lambda \text{ réel}, c_0 > o),$$

$$(2.2) \qquad F[M(\Sigma_i u_i)] \leqq c_1 \Sigma_i F[M(u_i)] \qquad (c_1 > o),$$

$$(2.3) \qquad F[M(u)] \geqq c_2 \| u \|_E \qquad (c_2 > o),$$

$$(2.4) \qquad \lim_{n \to \infty} u_n = u_0 \text{ dans E} \Rightarrow F[M(u_0)] \leqq c_3 \limsup_{n \to \infty} F[M(u_n)] \qquad (c_3 > o).$$

Les conditions (2.1), (2.2), (2.3) *sont aussi nécessaires; pour les espaces* C *réflexifs* (2.4) *aussi est nécessaire.*

[2. V]. Définitions. — *On appelle « quasi linéaire » toute fonctionnelle* F [M] *définie pour les domaines* M *satisfaisant* (i) *et telle que*

$$(2.5) \qquad F[\lambda M] \leqq c_0 \lambda F[M] \qquad (\lambda > o),$$

$$(2.6) \qquad F[\Sigma_i M_i] \leqq c_1 \Sigma_i (F[M_i]).$$

On appelle « de type positif » toute fonctionnelle F [M] *telle que*

$$(2.7) \qquad F[M] \geqq c_2 \inf(x + y), \qquad [(x, y) \in M].$$

On appelle « quasi continue » toute fonctionnelle F [M] *telle que si chaque point de* $\Pi - M_0$ *est contenu pour* $n > \bar{n}$ *dans* $\Pi - M_n$, *on ait*

$$(2.8) \qquad F[M_0] \leqq c_3 \limsup_{n \to \infty} F[M_n].$$

[2. VI]. Théorème. — *Si* F [M] *est quasi linéaire, de type positif, quasi continue, alors le sous-ensemble* C *des points* $u \in E$ *tels que* $F[M(u)] < +\infty$ *est un « espace intermédiaire ». La norme de l'espace de Banach* C *peut alors être donnée par*

$$\| u \|_C = \inf \Sigma_i F[M(u_i)] \qquad (\Sigma_i u_i = u).$$

et il y a deux constantes positives c_4, c_5 *telles que*

$$c_4 \| u \|_C \leqq F[M(u)] \leqq c_5 \| u \|_C \quad (^4). \tag{2.9}$$

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) La définition de J. L. Lions est la suivante : Soient $((u, v))$, (u, v) les produits scalaires dans A, B; N l'ensemble des $u \in A$ tels que $v \to ((u, v))$ soit continue dans A avec la topologie de B; $\mathcal{A}$ l'opérateur auto-adjoint défini par $((u, v)) = (\mathcal{A}u, v)$, $(u \in N)$; on peut alors définir l'espace de Hilbert C_θ, $(0 < \theta < 1)$, comme domaine de $\mathcal{A}^{\theta/2}$ avec la norme du graphe, et l'on a $C_0 = A$, $C_1 = B$.

(2) Cette remarque a été faite par N. Aronszajn à propos des espaces de Hilbert C_θ rappelés dans (1).

(3) Au sens de (2.9).

(4) Avec $c_4 = c_5 = 1$ si $c_0 = c_1 = c_2 = c_3 = 1$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les familles normales bornées de fonctions holomorphes.* Note (*) de M. **Alan Wilson**, présentée par M. Paul Montel.

L'analogie entre la formule de Mandelbrojt pour le rayon de « régularité » d'une famille de fonctions holomorphes et la formule de Cauchy-Hadamard suggère de nombreux problèmes concernant les familles normales bornées. Nous traitons dans cette Note le problème qui se rapporte à la théorie du diagramme-indicateur de Pólya.

1. D'après une formule indiquée par Mandelbrojt et exposée dans ([1]), une condition nécessaire et suffisante pour que les fonctions de la famille $\mathcal{F} = \{ f(z) \}$, données par leurs séries de Taylor autour d'un point fixe z_0,

$$f(z) = \sum a_n(f)(z - z_0)^n, \tag{1}$$

soient holomorphes dans le cercle $|z - z_0| < R$, que la famille $\mathcal{F}$ y soit normale, bornée dans un voisinage de z_0, une de ces propriétés cessant d'avoir lieu dans $|z - z_0| < R + \varepsilon$ $(\varepsilon > 0)$, est que $\sup |a_n(f)| = A_n < \infty$, pour chaque n, et que

$$\limsup_n A_n^{\frac{1}{n}} = R^{-1}, \tag{2}$$

R sera appelé le *rayon de régularité* de $\mathcal{F}$, et nous disons que cette famille est *normale-bornée* dans son cercle de régularité.

2. L'analogie entre la formule (2) et la formule de Cauchy-Hadamard suggère ce qu'on peut appeler le prolongement *régulier* de $\mathcal{F}$ en tant que famille normale-bornée. Le prolongement régulier ne s'applique pas uniquement aux familles bornées. Cette idée a été développée dans le travail de Johnson ([1]).

3. Si $R = \infty$ [le second membre de (2) est nul] nous disons que la *famille est entière.* Nous poserons $z_0 = 0$. Supposons, à partir de maintenant, que $\mathcal{F}$ est une *famille entière*, et posons

$$\sup_{\mathcal{F}} \max |f(z)| = \mathfrak{M}(r).$$

Si $\mathfrak{M}(r) < \infty$ pour tout r, et si $\lim_{r=\infty} \sup \log \mathfrak{M}(r)/r = H < \infty$, nous dirons, avec Johnson, que la famille est du *type exponentiel fini* H.

La fonction $H(\theta)$ définie par

$$\limsup_{r=\infty} \frac{\log \sup_{\mathcal{F}} |f(re^{i\theta})|}{r} = H(\theta) \qquad (0 \leqq \theta \leqq 2\pi)$$

est la *fonction-indicatrice* de la famille $\mathcal{F}$.

Les trois familles $\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$, Φ qui interviennent dans les théorèmes qui

suivent sont liées par leurs séries de Taylor correspondantes :

$$\mathcal{F} = \{f(z)\} = \left\{ \sum \frac{a_n(f)}{n!} z^n \right\}, \qquad \mathcal{G} = \left\{ \sum \frac{a_n(f)}{z^{n+1}} \right\}, \qquad \Phi = \left\{ \sum f(n) z^n \right\}.$$

Théorème 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* $\mathcal{F}$ *soit du type exponentiel fini est que* $\mathcal{G}$ *ait un rayon fini de régularité* R. *Dans ces conditions,* R *est le type de* $\mathcal{F}$.

Ce théorème permet de définir le *diagramme conjugué* de $\mathcal{G}$ comme étant le plus petit ensemble convexe contenant les points irréguliers de $\mathcal{G}$. Avec cette définition, on a le théorème suivant :

Théorème 2. — *Si* $\mathcal{F}$ *est du type exponentiel fini avec indicatrice* $H(\varphi)$, $H(-\varphi)$ *est la fonction-support du diagramme conjugué de* $\mathcal{G}$.

Théorème 3. — *Supposons que* $\mathcal{F} = \{f(z)\}$ *soit une famille entière du type exponentiel dont l'indicatrice satisfait à l'inégalité*

$$H\left(\frac{\pi}{2}\right) + H\left(-\frac{\pi}{2}\right) < 2\pi,$$

et soit Φ *la famille des fonctions* $\varphi(z) = \sum f(n) z^n$. *Dans ces conditions, la famille* Φ *a comme rayon de régularité* $e^{-H(0)}$ *et elle est normale-bornée dans* $|z| < e^{-H(0)}$. *Si* S *est le diagramme conjugué associé avec* $\mathcal{F}$ (voir *théorème* 2), *et si* S^* *est l'image de* S *par la transformation* $\zeta = e^{-z}$, *chaque* φ (*de* Φ) *est une fonction uniforme, et la famille* Φ *peut être prolongée régulièrement dans tout le domaine extérieur à* S^*. *Si* t *est un point extrême de* S, e^{-t} *est un point irrégulier de* Φ.

S^* *est contenu dans l'anneau circulaire* $e^{-H(0)} \leq |z| < e^{H(\pi)}$ *et le prolongement régulier de* Φ *à l'extérieur de cet anneau est donné par*

$$\varphi(z) = \sum_{1}^{\infty} -f(-n) z^{-n} \qquad (|z| > e^{H(\pi)}).$$

Théorème 4. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que la famille* $\Phi = \left\{ \sum a_n(\varphi) z^n \right\}$ *soit normale-bornée dans le voisinage de l'origine et régulièrement prolongeable le long d'une demi-droite issue de l'origine (de* $z = 0$ *à* $z = \infty$), *et que* $\varphi(\infty) = 0$ *pour toute fonction* φ *de* Φ, *est qu'il existe une famille entière* $\mathcal{F} = \{f^{\varphi}(z)\}$ *dont l'indicatrice satisfasse à* $H(\pi/2) + H[-(\pi/2)] < 2\pi$ *et qui soit telle que* $f^{\varphi}(n) = a_n(f)$.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) G. R. Johnson, *Collective singularities of Families of Analytic Functions* (*Thesis*, 1956, The Rice Institute, Houston, Texas, U. S. A.).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Groupes de Riesz et théories de l'intégration.* Note de M. **Marc Zamansky**, présentée par M. Jean Leray.

Le théorème précédemment démontré sur la complétion d'un groupe de Riesz permet de construire rapidement par complétion l'intégrale de Daniell. Cas particuliers : mesure de Radon positive et fonctions en escalier sur un clan. Dans ce dernier cas on trouve les meilleurs axiomes pour la mesure abstraite sur un clan.

J'applique ici le théorème général sur la complétion d'un groupe de Riesz (1) à la construction par complétion de l'intégrale de Daniell. Je me borne à considérer des fonctions numériques; l'extension à des cas plus généraux (fonctions à valeurs dans un espace de Banach, espaces L^p) n'offre pas de difficultés.

Les axiomes initiaux sont bien connus, ainsi que dans le cas particulier d'une mesure de Radon, mais il est intéressant de montrer comment par complétion la construction de l'intégrale est rapide. C'est un des objets de cette Note. Mais de plus dans un autre cas particulier, celui où l'on part de fonctions en escalier sur un clan on trouve les meilleurs axiomes auxquels doit satisfaire une mesure abstraite positive sur ce clan.

A est un ensemble dont un élément générique est désigné par t, E un groupe de Riesz de fonctions numériques (à valeur dans R), définies sur A et dont les éléments sont désignés par x, y, z, ... Soit I une représentation de E dans $R : I(x+y) = I(x) + I(y)$, $I(x) \geq 0$ si $x \geq 0$. On munit E de la pseudo-topologie définie par I [*cf.* (1)].

Les *ensembles négligeables* sont les parties ou les réunions finies de parties e de A définies par $\lim_{n\infty} |x_n(t)| = +\infty$, où x_n est une suite de Cauchy de E monotone.

Je rappelle les notations et résultats suivants :

$$y_{m,n} = \sup(x_m, x_{m+1}, \ldots, x_n), \qquad z_m = \inf(y_{1,n_1}, \ldots, y_{m,n_m}),$$
$$y'_{m,n} = \inf(x_m, x_{m+1}, \ldots, x_n), \qquad z'_m = \sup(y'_{1,n_1}, \ldots, y'_{m,n_m}),$$

et pour tout $\varepsilon > 0$ et $m \geq m_0(\varepsilon)$:

$$z_m \leq y_{m,n}, \qquad 0 \leq I(y_{m,n_m}) - I(z_m) \leq \varepsilon, \qquad 0 \leq I(y_{m,n_m}) - I(x_m) \leq \frac{3\varepsilon}{2^{m+1}},$$

$$y'_{m,n_m} \leq z'_m, \qquad 0 \leq I(z'_m) - I(y'_{m,n_m}) \leq \varepsilon, \qquad 0 \leq I(x_m) - I(y'_{m,n_m}) \leq \frac{3\varepsilon}{2^{m+1}}.$$

En tout point t où $x_m(t)$ a une limite finie, il en est de même de y_{m,n_m}, z_m, y'_{m,n_m}, z'_m.

Soit $\mathcal{L}$ l'ensemble des fonctions à valeurs dans $\overline{R}$ qui sont presque partout (p.p.) limites de suites de Cauchy de E et $\hat{\mathcal{L}}$ le quotient de $\mathcal{L}$ par la relation d'équivalence définie par $f \underset{\text{p.p.}}{=} g$ pour $f \in \mathcal{L}$, $g \in \mathcal{L}$.

On démontre immédiatement que *si* $x_n \geq 0$, *si* $\lim I(x_n) = 0$ *et si* x_n *converge*

(*simplement*) *p.p., alors* x_n *converge p.p. vers zéro.* D'où il résulte que de toute suite de Cauchy on peut extraire une suite convergente p.p. On établit donc aussitôt une représentation du complété $\hat{E}$ sur $\hat{\mathcal{L}}$.

Pour établir que l'application précédente est biunivoque on introduit l'axiome :

($\mathcal{J}$) *si une suite* $x_n \geqq 0$ *de* E, *décroît et converge p.p. vers zéro, alors* $I(x_n)$ *tend vers zéro.*

La biunivocité résulte alors de la propriété des suites de Cauchy de E [4].

Nous ferons avec Riesz, la remarque suivante :

Si pour toute suite (x_n) décroissante, convergeant simplement vers zéro partout, $I(x_n)$ tend vers zéro, alors la propriété est vraie pour toute suite positive décroissante convergeant vers zéro presque partout (l'expression « presque partout » étant définie au moyen de suites de Cauchy monotones, comme il a été dit).

1er CAS PARTICULIER. — *L'intégrale à partir des fonctions continues sur un espace localement compact, à support compact.*

A est localement compact, E le groupe de Riesz des fonctions continues à support compact. Pour tous les $x \in E$, ayant même support compact K, existe une constante M(K) telle que $|I(x)| \leqq M(K) \sup_t |x(t)|$.

Le problème est alors de démontrer l'axiome ($\mathcal{J}$).

Il suffit de vérifier que si $x_n \in E$, décroît et converge partout (simplement) vers zéro, alors $I(x_n)$ tend vers zéro.

Or, les x_n étant décroissants et à support compact, la convergence simple vers zéro, entraîne la convergence uniforme. D'où $\lim_{n\infty} I(x_n) = 0$.

2e CAS PARTICULIER. — *L'intégrale à partir des fonctions en escalier.*

A est un ensemble, Γ un clan de parties de A, E le groupe de Riesz des fonctions en escalier sur A relativement à Γ, φ_X la fonction caractéristique de $X \in \Gamma$.

1re *partie.* — On définit I, on admet l'axiome ($\mathcal{J}$) et l'on construit l'intégrale.

Soit alors $\mu(X) = I(\varphi_X)$. Il est clair que $\mu(X) \geqq 0$, que $X \cap Y = \emptyset$ entraîne $\mu(X \cup Y) = \mu(X) + \mu(Y)$.

On montre alors que *tout ensemble négligeable est, quel que soit* $\varepsilon > 0$, *recouvert par une famille finie ou dénombrable de* $X_i \in \Gamma$ *dont la somme des mesures est* $< \varepsilon$.

Car il suffit de démontrer cette proposition pour un ensemble e où $|x_n(t)|$ tend vers $+\infty$, x_n étant une suite de Cauchy de E monotone. C'est encore l'un des lemmes de Riesz [lemme 1 dans [1]].

L'axiome ($\mathcal{J}$) entraîne alors :

($\mathcal{J}'$). *Si* $X_n \in \Gamma$, *si* $X_n \supset X_{n+1}$ *et si* $\bigcap_1^\infty X_n$ *est négligeable,* $\mu(X_n)$ *tend vers zéro.*

2e *partie* (Réciproque). — Sur Γ on définit une mesure μ à valeurs

positives. On suppose que si $X \cap Y = \emptyset$, $\mu(X \cup Y) = \mu(X) + \mu(Y)$. L'intégrale I pour $x \in E$ est définie de manière évidente. On appelle *ensemble de mesure nulle* toute partie de A qui peut être, quel que soit $\varepsilon > 0$, recouverte par une famille finie ou dénombrable de $X_i \in \Gamma$ dont la somme des mesures est $< \varepsilon$.

On montre alors immédiatement que *si* (x_n) *est une suite de Cauchy croissante,* x_n *converge simplement sauf sur un ensemble de mesure nulle.*

$\mathcal{L}$ étant l'ensemble des fonctions à valeurs dans $\overline{R}$, limites sauf sur un ensemble de mesure nulle de suites de Cauchy, on obtient une représentation de $\hat{E}$ sur $\hat{\mathcal{L}}$.

On introduit alors l'axiome $(\mathcal{J}')$. Ce qui permet de prouver que *si* (x_n) *est une suite* $\geqq 0$, *décroissante et si* x_n *converge vers zéro, sauf sur un ensemble de mesure nulle, alors* $I(x_n)$ *tend vers zéro.*

(1) M. Zamansky, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2882.
(2) *Loc. cit.*, p. 3009.
(3) M. Zamansky, *J. Math. pures et appl.*, 38, fasc. 2, 1959.
(4) M. Zamansky, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2933.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le prolongement analytique des séries aléatoires.* Note (*) de Mme **Alexandra Ionescu Tulcea**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit $(X, \mathcal{B}, \mu)$ un espace mesuré non atomique de mesure totale 1. Une application τ de X dans X est un endomorphisme de l'espace mesuré $(X, \mathcal{B}, \mu)$ si $\overset{-1}{\tau}(E) \in \mathcal{B}$ et si $\mu(\overset{-1}{\tau}(E)) = \mu(E)$ pour tout $E \in \mathcal{B}$. L'endomorphisme τ est ergodique si les relations

$E \in \mathcal{B}$ et $\mu((E - \overset{-1}{\tau}(E)) \cup (\overset{-1}{\tau}(E) - E)) = 0$ impliquent $\mu(E) = 0$ ou $\mu(E) = 1$ (1).

Soit $f \in L^1(X, \mathcal{B}, \mu)$ et considérons la série $F(f; x, z)$ définie par

$$F(f; x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} f(\tau^n(x))\, z^n, \qquad x \in X, \qquad |z| < 1. \tag{1}$$

Théorème 1. — *Soit τ un endomorphisme de l'espace mesuré $(X, \mathcal{B}, \mu)$. Alors τ est ergodique si et seulement si pour toute fonction $f \in L^1(X, \mathcal{B}, \mu)$ telle que $\mu(\{x \mid f(x) \neq 0\}) > 0$ le rayon de convergence de la série entière $F(f; x, z)$ est égal à 1, pour presque tout $x \in X$.*

Une fonction f définie sur X, à valeurs complexes, est dite étagée si f est mesurable et si $f(X)$ est un ensemble fini. Désignons par $\mathcal{E}(\mathcal{B})$ l'ensemble des fonctions étagées f, telles que f n'est pas égale à une constante presque partout. Désignons par $\mathcal{E}_r(\mathcal{B})$ l'ensemble des fonctions étagées f ayant la propriété suivante : il existe un nombre complexe $\mathfrak{z}_f$ tel que $\mu(\overset{-1}{f}(\{\mathfrak{z}_f\}))$ soit un nombre irrationnel. Il est évident que $\mathcal{E}_r(\mathcal{B}) \subset \mathcal{E}(\mathcal{B})$ et que $\mathcal{E}_r(\mathcal{B})$ est dense dans $\mathcal{E}(\mathcal{B})$ pour la topologie de $L^\infty(X, \mathcal{B}, \mu)$.

Dans ce qui suit C désignera le cercle $\{z \mid |z| = 1\}$. Soit $f \in L^1(X, \mathcal{B}, \mu)$; nous disons que C est *coupure presque partout* pour la série $F(f; x, z)$, s'il existe un ensemble $N_f \in \mathcal{B}$, $\mu(N_f) = 0$ tel que pour tout $x \in \complement N_f$, C soit coupure pour la série entière $F(f; x, z)$.

Théorème 2. — *Soit τ un endomorphisme de l'espace mesuré $(X, \mathcal{B}, \mu)$.* (i) *Si τ est ergodique, alors pour toute $f \in \mathcal{E}_r(\mathcal{B})$, C est coupure presque partout pour la série $F(f; x, z)$.* (ii) *Si τ^n est ergodique quelque soit $n = 1, 2, \ldots$, alors pour toute $f \in \mathcal{E}(\mathcal{B})$, C est coupure presque partout pour la série $F(f; x, z)$.*

Soit τ un endomorphisme ergodique de l'espace mesuré $(X, \mathcal{B}, \mu)$. Soit $f \in L^1(X, \mathcal{B}, \mu)$ et $z_0 \in C$. Nous disons que z_0 est *régulier presque partout* (respectivement, *singulier presque partout*) pour la série $F(f; x, z)$, s'il existe un ensemble $N_f \in \mathcal{B}$, $\mu(N_f) = 0$ tel que pour tout $x \in \complement N_f$, z_0 soit régulier (respectivement singulier) pour la série entière $F(f; x, z)$. On peut montrer que z_0 est soit régulier presque partout, soit singulier

presque partout, pour la série $F(f; x, z)$. On est alors naturellement conduit au problème de déterminer la catégorie de l'ensemble de toutes les fonctions $f \in L^1(X, \mathcal{B}, \mu)$ telles que C soit coupure presque partout pour la série $F(f; x, z)$. On a le résultat suivant :

THÉORÈME 3. — *Soit τ un endomorphisme ergodique de l'espace mesuré $(X, \mathcal{B}, \mu)$ et soit $1 \leq p \leq \infty$. Alors l'ensemble de toutes les fonctions $f \in L^p(X, \mathcal{B}, \mu)$ telles que C soit coupure presque partout pour la série $F(f; x, z)$ est un G_δ partout dense dans $L^p(X, \mathcal{B}, \mu)$ (donc de seconde catégorie dans $L^p(X, \mathcal{B}, \mu)$).*

Soit τ un endomorphisme ergodique inversible ([1]) de l'espace mesuré $(X, \mathcal{B}, \mu)$ et soit U l'opérateur unitaire induit par τ dans $L^2(X, \mathcal{B}, \mu)$: $Uf = f \circ \tau$ pour toute $f \in L^2(X, \mathcal{B}, \mu)$. Du théorème 3 on déduit, en particulier, que le spectre de U coïncide avec C ([2]).

2. Soit $\mathcal{H}$ un espace hilbertien de dimension infinie et soit $\mathcal{U}$ l'ensemble des opérateurs unitaires sur $\mathcal{H}$. Pour $U \in \mathcal{U}$ et $f \in \mathcal{H}$ considérons la fonction analytique vectorielle $F(U; f, z)$ définie par

$$F(U; f, z) = \sum_{n=0}^{\infty} U^{n+1} f . z^n, \qquad |z| < 1. \tag{2}$$

THÉORÈME 4. — *Pour un opérateur $U \in \mathcal{U}$ les trois conditions suivantes sont équivalentes :* (i) *l'ensemble* $\{V^{-1}UV \mid V \in \mathcal{U}\}$ *est partout dense dans $\mathcal{U}$ pour la topologie forte;* (ii) *le spectre de* U *coïncide avec* C; (iii) *l'ensemble de tous les éléments $f \in \mathcal{H}$ tels que* C *soit coupure pour la fonction analytique vectorielle* $F(U; f, z)$ *est un G_δ partout dense dans $\mathcal{H}$ (donc de seconde catégorie dans $\mathcal{H}$).*

3. *Remarques.* — 1° La formulation de (i) théorème 2 a été suggérée à l'auteur par S. Kakutani. 2° Pour ce qui concerne l'implication (ii) → (i) du théorème 4, *voir* aussi le lemme de conjugaison de P. R. Halmos (*loc. cit.*, p. 77). 3° Certaines parties du théorème 4 peuvent être généralisées. Nous mentionnons, à titre d'exemple, le résultat suivant : Soit N un opérateur normal sur $\mathcal{H}$, soit E sa mesure spectrale et Δ son spectre; supposons que pour tout $\lambda \in \Delta$ et voisinage W_λ de λ, $E(W_\lambda)\mathcal{H}$ est de dimension infinie. Alors l'ensemble $\{V^{-1}NV \mid V \in \mathcal{U}\}$ est dense, pour la topologie forte, dans l'ensemble N_Δ de tous les opérateurs normaux sur $\mathcal{H}$ dont le spectre est contenu dans Δ.

(*) Séance du 8 juin 1959.

([1]) Pour ce qui concerne la théorie ergodique *voir* : *a.* P. R. HALMOS, *Lectures on ergodic theory*, *Math. Soc. Japan*, 1956; *b.* S. KAKUTANI, *Proc. Internat. Congr. Math.*, Cambridge, II, 1950, p. 128-142.

([2]) *Voir* aussi J. VON NEUMANN, *Ann. Math.*, 33, 1932, p. 635.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Une caractérisation des algèbres de von Neumann de type I.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, transmise par M. Gaston Julia.

Caractérisation des algèbres de von Neumann de type I au moyen de leurs sous-algèbres abéliennes maximales et des automorphismes de celles-ci.

Théorème. — *Soient* $\mathcal{A}$ *une algèbre de von Neumann dans un espace hilbertien* $\mathcal{H}$ *à base dénombrable.* $\mathcal{Z}$ *son centre. Les propositions suivantes sont équivalentes :*

I. $\mathcal{A}$ *est de type I.*

II. *Toute sous-algèbre abélienne maximale* $\mathcal{Z}_1$ *de* $\mathcal{A}$ *possède la propriété suivante* ($\star$) : *tout automorphisme* Φ *de* $\mathcal{Z}_1$ *(pour la structure de* $\star$*-algèbre) qui laisse fixes les éléments de* $\mathcal{Z}$ *est de la forme*

$$T \to \Phi(T) = UTU^{-1},$$

où U *est un unitaire de* $\mathcal{A}$.

III. *Il existe une sous-algèbre abélienne maximale possédant la propriété* ($\star$).

Démonstration de l'implication I $\Rightarrow$ II (valable sans hypothèse de dénombrabilité sur $\mathcal{H}$). — D'après (1), on peut supposer $\mathcal{A}'$ abélienne, ce qui entraîne :

$$\mathcal{A}' \subset \mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}'_1 \subset \mathcal{A}.$$

Alors tout automorphisme Φ de $\mathcal{Z}_1$ est défini par un unitaire U et si Φ laisse fixes les éléments de $\mathcal{Z}$ on a $U \in \mathcal{A}$.

Démonstration de l'implication III $\Rightarrow$ I *dans le cas où* $\mathcal{A}$ *est un facteur.* — Elle repose sur deux lemmes.

Lemme I. — *Soit* $\mathcal{H} = \int_Z^{\oplus} \mathcal{H}(\zeta)\, d\nu(\zeta)$ *une intégrale hilbertienne sur un espace* Z *localement compact,* ν *étant bornée; soit* Z *l'algèbre des opérateurs diagonalisables; soient* s *une bijection de* Z *laissant* ν *quasi invariante et* r *une fonction mesurable telle que*

$$d\nu(s\zeta) = r(\zeta)\, d\nu(\zeta).$$

Supposons qu'il existe un unitaire U *dans* $\mathcal{H}$ *tel que, si* $f \in L^{\infty}(Z, \nu)$, *si* $f_s(\zeta) = f(s^{-1}\zeta)$ *et si* T_f *est l'opérateur diagonalisable défini par* f, *on ait :*

$$T_{f_s} = UT_f U^{-1}.$$

Alors il existe des isomorphismes ψ_ζ *de* $\mathcal{H}(\zeta)$ *sur* $\mathcal{H}(s\zeta)$ *définis presque partout tels que pour tout* $x = (x(\zeta)) \in \mathcal{H}$ *on ait presque partout :*

$$(Ux)(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{r(s^{-1}\zeta)}}\psi_{s^{-1}\zeta}(x(s^{-1}\zeta)).$$

On considère un champ mesurable de bases orthonormales $x_i = (x_i(\zeta))$,

on montre que les vecteurs $\sqrt{r(\zeta)}\,(Ux_i)(\zeta)$ forment pour presque tout ζ une base de $\mathcal{H}(\zeta)$ et l'on définit ψ_ζ par

$$\psi_\zeta(x_i(\zeta)) = \sqrt{r(\zeta)}\,(Ux_i)(s\zeta)$$

Lemme II. — *Z, ν, $\mathcal{H}$, $\mathfrak{Z}$ ont même signification que précédemment. Z est à base dénombrable. Soit* $T_i = \int^{\oplus} T_i(\zeta)\,d\nu(\zeta)$ *une suite d'éléments de* $\mathfrak{Z}'$; *considérons la relation d'équivalence sur Z : $\zeta \sim \zeta'$ s'il existe un isomorphisme de $\mathcal{H}(\zeta)$ sur $\mathcal{H}(\zeta')$ qui transforme $T_i(\zeta)$ en $T_i(\zeta')$ pour tout i. Son graphe $\mathcal{G}$ dans $Z \times Z$ est mesurable.*

On peut supposer $\mathcal{H}(\zeta)$ isomorphe à un espace fixe $\mathcal{H}_0$ et $T_i(\zeta)$ fortement continu pour tout i; soient $\mathcal{L}_1(\mathcal{H}_0)$ la boule-unité de $\mathcal{L}(\mathcal{H}_0)$ et $\mathcal{L}_U(\mathcal{H}_0)$, le groupe des unitaires de $\mathcal{H}_0$; considérons l'ensemble

$$\mathcal{A} \subset Z \times Z \times \mathcal{L}_U(\mathcal{H}_0)$$

formé des éléments (ζ, ζ', U) tels que

$$T_i(\zeta)U = UT_i(\zeta') \qquad \text{pour tout } i.$$

$\mathcal{A}$ est fermé dans $Z \times Z \times \mathcal{L}_U(\mathcal{H}_0)$, donc borélien dans $Z \times Z \times \mathcal{L}_1(\mathcal{H}_0)$, et $\mathcal{G}$, qui est sa projection sur $Z \times Z$, est analytique, donc mesurable.

Démonstration de l'implication. — Si $\mathfrak{Z}_1$ a un projecteur minimal, $\mathcal{A}$ est discret; supposons donc $\mathfrak{Z}_1$ sans projecteurs minimaux; soit

$$\mathcal{H} = \int_Z^{\oplus} \mathcal{H}(\zeta)\,d\nu(\zeta)$$

une décomposition associée à $\mathfrak{Z}_1$ sur $Z = [0, 1]$ avec la mesure de Lebesgue.

Soit

$$T_i = \int^{\oplus} T_i(\zeta)\,d\nu(\zeta)$$

une suite engendrant $\mathcal{A}'$; définissons $\mathcal{G}$ comme au lemme II.

Soit s une bijection laissant ν quasi invariante; d'après le lemme I on a $\zeta \sim s\zeta$ pour presque tout ζ. Donc si g_s est le graphe de s et $h_s = pr_1(\mathcal{G} \sim g_s)$. $\nu(\zeta_s) = 1$.

Prenons en particulier les bijections $s_\alpha : \zeta \to \zeta^\alpha\ \alpha > 0$. On a

$$(\nu \times \nu)(\mathcal{G}) = -\int_0^\infty d\alpha \int_0^1 \zeta^\alpha \log\zeta\,d\nu(\zeta) = 1.$$

Il existe $\zeta_0 \in Z$ équivalent à presque tout $\zeta \in Z$ et tel que la suite $T_i(\zeta_0)$ engendre $\mathcal{L}(\mathcal{H}(\zeta_0))$; $\mathcal{A}'$ est isomorphe à $1 \otimes \mathcal{L}(\mathcal{H}(\zeta_0))$ donc de type I [*cf.* (2)].

Démonstration de l'implication III $\Rightarrow$ I *dans le cas général.* — Elle utilise les résultats suivants :

Définitions. — Soient deux algèbres de von Neumann abéliennes $\mathfrak{Z} \subset \mathfrak{Z}_1$.

Le *support dans* $\mathfrak{Z}$ d'un projecteur P de $\mathfrak{Z}_1$ est le plus petit projecteur $\overline{P}$ de $\mathfrak{Z}$ qui majore P. P est *relativement minimal par rapport à* $\mathfrak{Z}$ si

$$Q < P \quad \text{et} \quad Q \neq P \Rightarrow \overline{Q} \neq \overline{P}.$$

$\mathfrak{Z}_1$ est *relativement continue par rapport à* $\mathfrak{Z}$ si elle ne contient aucun projecteur relativement minimal.

PROPOSITION I. — *Il existe dans* $\mathfrak{Z}$ *un plus grand projecteur* E *tel que* $(\mathfrak{Z}_1)_E$ *soit relativement continue par rapport à* $\mathfrak{Z}_E$. *Si* $E = I$ *les seuls éléments de* $\mathfrak{Z}_1$ *fixes par tout automorphisme de* $\mathfrak{Z}_1$ *qui laisse fixes les éléments de* $\mathfrak{Z}$ *sont les éléments de* $\mathfrak{Z}$. *Si* $\mathfrak{Z}_1$ *est abélienne maximale dans* $\mathfrak{A}$ *et si* $E = 0$, $\mathfrak{A}$ *est de type* I.

Démonstration de l'implication. — On se ramène au cas où $\mathfrak{Z}_1$ est relativement continue par rapport à $\mathfrak{Z}$ et $\mathfrak{Z}'_1$ homogène; puis au cas suivant :

$$\mathcal{H} = L^2(X, \mu) \otimes \int_Z^{\oplus} \mathcal{H}(\zeta)\, d\nu(\zeta)$$

où $Z = [0, 1]$, ν = mesure de Lebesgue, $\mathcal{H}(\zeta)$ isomorphe à un espace fixe $\mathcal{H}_0$.

$$\mathfrak{Z} = \mathcal{Y}_0 \otimes C,$$
$$\mathfrak{Z}_1 = \mathcal{Y}_0 \otimes \mathcal{Y}_1,$$

où $\mathcal{Y}_0$ (resp. $\mathcal{Y}_1$) est l'algèbre des opérateurs diagonalisables pour la décomposition. $L^2(X, \mu)$ $\left[\text{resp.} \int_Z^{\oplus} \mathcal{H}(\zeta)\, d\nu(\zeta)\right]$.

Soit

$$\mathfrak{A}' = \int_X^{\oplus} \mathfrak{A}'(x)\, d\mu(x)$$

une décomposition de $\mathfrak{A}'$.

Soit une suite $T_i = \int^{\oplus} T_i(x)\, d\mu(x) \in \mathfrak{A}'$ telle que les $T_i(x)$ engendrent $\mathfrak{A}'(x)$ pour tout x. On démontre que $\mathfrak{A}'(x)$ est de type I presque partout en utilisant les bijections

$$(x, \zeta) \to (x, \zeta^{\alpha}) \quad \text{de } X \times Z$$

et en généralisant les raisonnements faits dans le cas où $\mathfrak{A}$ est un facteur.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) DIXMIER, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, p. 253.

(2) MAUTNER, *Ann. Math.*, 51, 1950, p. 10.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Opérateurs différentiels quasi linéaires hypoelliptiques.* Note (*) de M. **Jaak Peetre**, transmise par M. Jean Leray.

Nous montrons que les méthodes de notre Note antérieure ([1]) se laissent généraliser de sorte qu'on peut aussi traiter un cas assez général d'opérateurs différentiels quasi linéaires.

1. *Quelques espaces des distributions.* — On se donne des nombres s ($s = k + \theta$, $k =$ entier $\geqq 0$, $0 \leqq \theta < 1$) et p ($1 \leqq p \leqq \infty$). Posons $H^{s;p}$, l'espace des distributions f sur R^n telles que, pour toute α avec $|\alpha| \leqq k$,

$$D_\alpha f \in L^p \qquad \text{et} \qquad (\text{si } \theta \neq 0) \qquad \int \frac{\|(D_\alpha f)_t - D_\alpha f\|_{L^p}^2}{|t|^{n+2\theta}} dt < \infty.$$

Muni de la norme

$$f \to \sum_{|\alpha| \leqq k} \|D_\alpha f\|_{L^p} + (\text{si } \theta \neq 0) \left(\int \frac{\|(D_\alpha f)_t - D_\alpha f\|_{L^p}^2}{|t|^{n+2\theta}} dt \right)^{\frac{1}{2}}$$

(notée ci-après par $f \to \|f\|_{s;p}$) $H^{s;p}$ devient un espace vectoriel normé complet. Si $p = 2$, $H^{s;p}$ se réduit à l'espace des distributions f telles que $f \in \mathcal{S}'$ et $(1 + |\xi|^2)^s \hat{f} \in L^2$ ($\hat{f}$, la transformée de Fourier de f). Posons C^j, l'espace des distributions f dont les dérivées d'ordre $\leqq j$ sont des fonctions continues bornées.

Lemme 1. — *Soit* $2 \leqq p \leqq \infty$. *Si* $f \in (H^{s;p} \cap H^{0;\infty})_{loc}$, *alors on a* $D_\alpha f \in (H^{0;pk/|\alpha|})_{loc}$ *pour toute* $|\alpha| \leqq k$.

Démonstration : Conséquence des résultats antérieurs (relative au cas $\theta = 0$) de Gagliardo ([2]) et Nirenberg ([3]).

Corollaire. — $(H^{s;p} \cap H^{0;\infty})_{loc}$ *est une algèbre.*

Lemme 2. — *Soit* $2 \leqq p < \infty$. *Alors* $f \in (H^{s+\lambda;2})_{loc}$ $(\lambda/n = 1/2 - 1/p)$ *entraîne* $f \in (H^{s;p})_{loc}$.

Démonstration : Conséquence du « lemme de Soboleff » ([4]).

Des lemmes 1 et 2 on déduit aisément le

Lemme 3. — *Soit* $\varphi \in (H^{s+\lambda;2} \cap H^{0;\infty} \cap C^0)_{loc}$ *avec* $\varphi(0) = 0$. *Pour tout* $\varepsilon > 0$ *il existe* $r > 0$ *tel que si* $f \in (H^{s;2} \cap H^{0;\infty})_{loc}$, *avec* supp. f *contenu dans une boule de rayon* $< r$ *et de centre* 0, *alors on a l'inégalité*

$$\|\varphi f\|_{s;2} \leqq \varepsilon(\|f\|_{s;2} + \|f\|_{0;\infty}).$$

2. *Opérateurs différentiels linéaires.* — On va considérer des opérateurs différentiels P sur Ω, ouvert de R^n, du type suivant :

a. Il existe une suite (M_j) *d'opérateurs différentiels à coefficients constants et une suite* (a^j) *de fonctions continues sur* Ω *telles qu'on a*

$$P = \sum_j a^j M_j.$$

b. Pour tout $x \in \Omega$, *on a*

$$\sum \frac{|\hat{M}_j(\xi)|}{|\hat{P}_x(\xi)|} = O(1), \qquad \xi \to \infty$$

(P_x, l'opérateur différentiel à coefficients constants, « tangent » à P au point x, $\hat{P}_x$, ..., la transformée de Fourier de P_x, ...).

Théorème 1. — *Supposons qu'il existe des nombres* s ($s - 1 \geqq 0$; $s = k + \theta$, $k =$ *entier*, $0 \leqq \theta < 1$) *et* λ ($\lambda > 0$) *tels que*

(i) $$a^j \in (H^{s-1+\lambda;2} \cap H^{0;\infty} \cap C^0)_{loc}(\Omega)$$

et

(ii) $$D_\nu a^j \in (H^{s-1;2} \cap H^{0;\infty})_{loc}(\Omega) \qquad (1 \leqq \nu \leqq n).$$

Tout $x \in \Omega$ *admet un voisinage ouvert* Ω_x ($\Omega_x \subset \Omega$) *tel que si* f *est une distribution avec* supp. f *contenu dans* Ω_x *telle que*

$$M_j f \in H^{s-1;2} \cap H^{0;\infty}, \qquad D_\nu M_j f \in H^{0;\infty} \quad (1 \leqq \nu \leqq n) \qquad \text{et} \qquad Pf \in H^{s;2},$$

alors on a $M_j f \in H^{s;2}$.

Démonstration : En appliquant le lemme 3 à $P - P_x$, on déduit, grâce à (i), l'existence d'un voisinage Ω_x tel que

$$\sum_j \| M_j f \|_{s-1;2} \leqq C_x \| Pf \|_{s-1;2} + C'_x \sum_j \| M_j f \|_{0;\infty} \qquad (C_x, C'_x > 0)$$

pour toute f à support dans Ω_x telle que $M_j f \in H^{s-1;2} \cap H^{0;\infty}$. On applique cette inégalité à la distribution $(f_t - f)/|t|$, avec $t \in R^n$ assez petit, et l'on montre que, grâce à (ii), le côté droit de l'inégalité qui en résulte reste bornée lorsque t tend vers zéro, d'où $M_j f \in H^{s;2}$ [c'est la méthode de Nirenberg ([5])].

Corollaire 1. — *Soit* $s_1 > s \geqq t \geqq 0$. *Supposons qu'on ait*

$$a^j \in (H^{s_1;2} \cap C^2)_{loc}(\Omega).$$

Tout $x \in \Omega$ *admet un voisinage ouvert* Ω_x ($\Omega_x \subset \Omega$) *tel que si* f *est une distribution avec* supp. $f \subset \Omega_x$ *telle que* $M_j f \in H^{t;2} \cap C^2$ *et* $Pf \in H^{s;2}$, *alors on a* $M_j f \in H^{s;2}$.

Faisons maintenant l'hypothèse suivante :

c. Il existe $\delta > 0$ *tel que, pour toute* $\alpha \neq 0$,

$$\frac{\sum_j |\hat{M}_j^\alpha(\xi)|}{\sum_j |\hat{M}_j(\xi)|} = O(|\xi|^{-\delta}), \qquad \xi \to \infty.$$

Corollaire 2. — *Soit* $s_1 > s \geqq t \geqq 0$. *Supposons qu'on ait*

$$a^j \in (H^{s_1;2} \cap C^2)_{loc}(\Omega).$$

Si f est une distribution telle que $M_j f \in (H^{t;2} \cap C^2)_{loc}(\Omega)$ *et* $Pf \in (H^{s;2})_{loc}(\Omega)$, *alors on a* $M_j f \in (H^{s;2})_{loc}(\Omega)$.

3. *Opérateurs différentiels quasi linéaires.* — On va considérer des opérateurs différentiels P sur Ω de la forme

$$P = \sum_j a^j(x, N_{j1}, \ldots, N_{jh_j}) M_j + a^0(x, N_{01}, \ldots, N_{0h_0}),$$

où a^0, a^1, ... sont des fonctions indéfiniment différentiables sur $\Omega \times C^{h_0}$, $\Omega \times C^{h_1}$, ... et $M_1, \ldots, N_{01}, \ldots, N_{0h_0}, N_{11}, \ldots, N_{1h_1}, N_{21}, \ldots$ des opérateurs différentiels à coefficients constants. En outre, il faut supposer ceci :

d. Il existe un nombre $\tau > 0$ tel que

$$\frac{\sum |\hat{N}_{jk}(\xi)|}{\sum_j |\hat{M}_j(\xi)|} = O(|\xi|^{-\tau}), \qquad \xi \to \infty.$$

THÉORÈME 2. — *Soit f, « suffisamment » différentiable, solution de l'équation $Pf = 0$, telle que l'opérateur différentiel linéaire*

$$\sum_j a^j(x, N_{j1}f, \ldots, N_{jh_j}f) M_j$$

jouit des propriétés a, b et c envisagées au n° 2. Alors f est une fonction indéfiniment différentiable.

Démonstration : Classique ([6]).

(*) Séance du 8 juin 1959.

([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1102.

([2]) A paraître aux *Ricerche di Matematica*.

([3]) A paraître.

([4]) *Voir* SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, II, Paris, 1951, p. 37.

([5]) *Comm. Pure Appl. Math.*, 8, 1955, p. 648-674.

([6]) HOPF, SCHAUDER, CACCIOPPOLI, etc.; *voir* MIRANDA, *Equazioni alle derivate parziali di tipo ellittico*, Berlin, 1955, chap. VI.

CINÉMATIQUE. — *Engrenages hélicoïdaux externes de mêmes sens et vitesse angulaire.* Note (*) de M. **Francis Myard**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'auteur montre qu'on peut créer (en dépit d'une invraisemblance *a priori*) des engrenages externes tournant dans le même sens.

Lors d'une précédente Note ([1]), l'auteur décela un mécanisme à mouvements louvoyants dérivé d'une propriété géométrique s'énonçant en deux parties, et qu'il a dégagée sous le nom : théorème des cercles tournants.

Dans la présente Note c'est, encore, ce même théorème (en sa première partie) qui va être utilisé.

Soient donc, dans le plan de figure, les deux centres fixes O_1 et O_2,

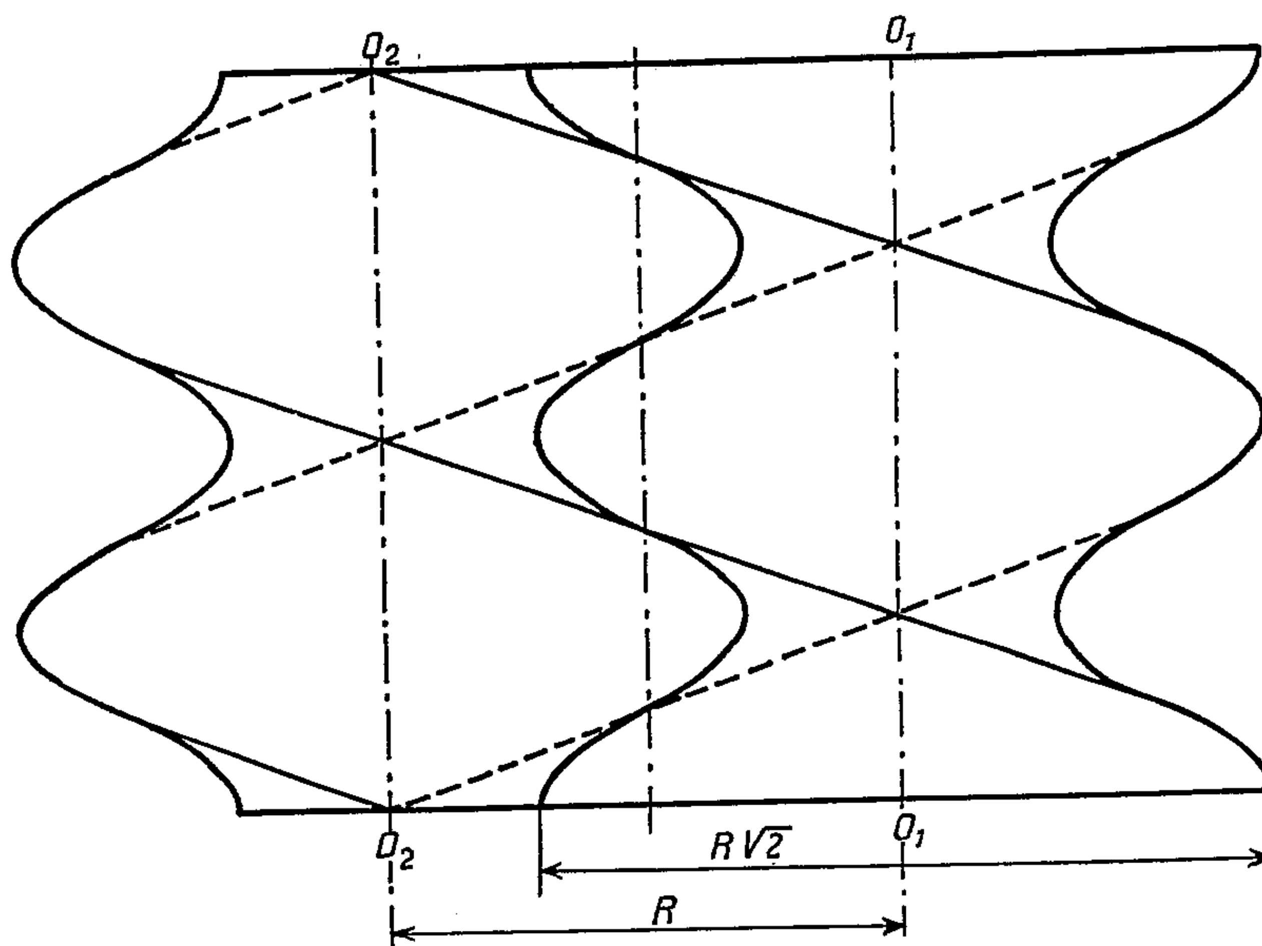


Fig. 1.

et les deux plans P_1 et P_2 tournant, respectivement, autour de O_1 et O_2, et à la vitesse angulaire $+\omega$.

Soient, diamétralement opposés, les deux points a_1 et b_1 appartenant au plan P_1 et tels que $O_1a_1 = O_1b_1 = O_1O_2/\sqrt{2}$. Il est aisé de comprendre que, dans le mouvement prévu, les deux traces circonférencielles laissées respectivement par a_1 et b_1 sur P_2 se coupent pour dessiner une courbe lenticulaire de centre O_2 dont les deux extrémités anguleuses a_2 et b_2 répondent à $O_2a_2 = O_2b_2 = O_1O_2/\sqrt{2}$. Et que pareillement, et respectivement, les deux points a_2 et b_2 laissent, sur le plan P_1, deux traces circonférencielles qui se coupent en a_1 et b_1. Au total, apparaissent les deux courbes lenticulaires de centres respectifs O_1 et O_2 qui sont identiques,

et telles que, successivement, chaque point anguleux de l'une balaie l'arc correspondant de l'autre (les arcs ayant tous le même rayon $R = O_1O_2$).

Par conséquent, si l'on donne à chacune de ces deux courbes lenticulaires un même mouvement hélicoïdal afin de lui faire engendrer, respectivement autour de son axe projeté en O_1 ou O_2, une vis à double filet on obtient deux engrenages torsadés identiques, et constamment en quadrature à l'engrènement.

A chaque instant, le contact des deux vis est assuré par un arc d'hélice-arête de l'une des pièces avec la surface hélicoïdale de l'autre (l'action

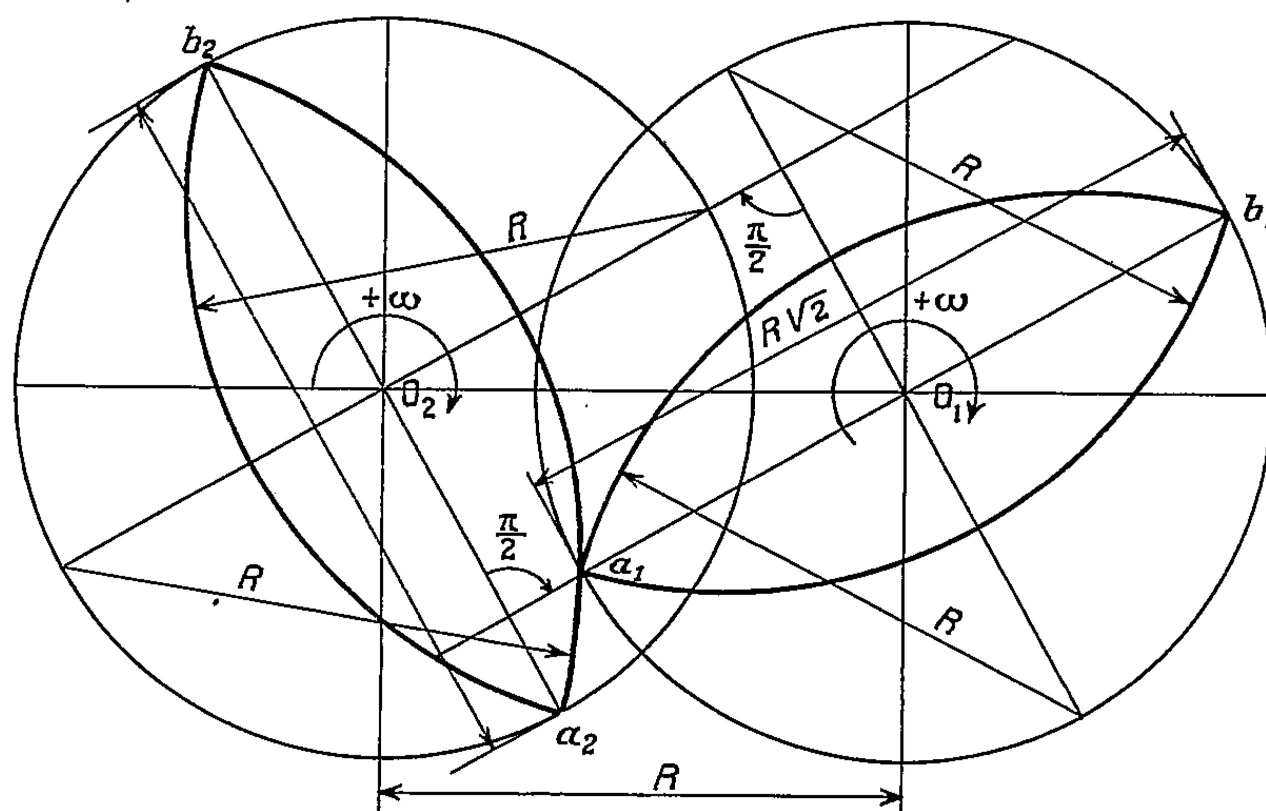


Fig. 2.

étant à réciprocité cyclique). Et il est facile de comprendre, et de vérifier, que toute tangente à l'arc d'hélice est dans le plan tangent correspondant à la surface conjuguée.

Outre son caractère curieux d'apparence paradoxale, cette conception cinématique a l'utilité de permettre une liaison rotative homocinétique entre deux axes parallèles au moyen de deux engrenages seulement (au lieu de trois, classiques).

Elle conduit aussi — en multipliant opportunément le nombre et la position des vis en engrènement — à l'obtention d'un dispositif donnant le malaxage de pâtes, ou de poudres, avec le maximum d'homogénéisation (raclage réciproque) et le minimum d'énergie consommée (les mouvements mélangeurs imposés à la matière n'étant plus désordonnés, mais rationnellement orientés).

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1949, p. 108.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Une spécification du potentiel-vecteur en hydrodynamique*. Note de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Joseph Peres.

On montre que le champ de vitesses d'un fluide incompressible en présence de parois bornées fixes (sur un domaine borné ou non, peut-être multiplement connexe) possède un *potentiel-vecteur à divergence nulle normal sur ces parois*. Une fonction de Green est construite pour son calcul à partir de la vorticité; il en résulte une expression de l'énergie cinétique du fluide en fonction de la vorticité.

1. *Potentiel-vecteur normal.* — Soit, sur un domaine D de l'espace, un champ vectoriel **v**, à divergence nulle, tangentiel à la frontière S du domaine (champ de vitesses d'un fluide incompressible en présence de la paroi fixe S). Nous nous restreignons dans cette Note au cas où **v** est continu sur $D \cup S = \overline{D}$, continûment différentiable sur D et où la surface S a un plan tangent continûment variable. On suppose S bornée, même si D ne l'est pas; cette surface est éventuellement constituée de n parties connexes $S_1, S_2, \ldots, S_n$ (parois de corps immergés dans le fluide et, si D borné, paroi externe). Enfin, si D non borné, on suppose qu'à l'infini, uniformément par rapport aux variables de direction, on a

$$|\mathbf{v}| = O(r^{-\lambda}) \qquad (1 < \lambda < 3).$$

Si l'on prolonge **v** en prenant $\mathbf{v} = 0$ sur le complémentaire D' de $\overline{D}$, on construit un champ à divergence nulle sur l'espace entier (divergence *faible*, au sens de la théorie des distributions, car **v** a sur S une discontinuité tangentielle). L'intégrale de Biot-Savart de ce champ fournit donc un *potentiel-vecteur* **P**, à divergence nulle, continu sur tout l'espace et $O(r^{1-\lambda})$ à l'infini [1]. Nous allons en déduire, pour **v** sur D, un autre *potentiel-vecteur*, **Q**, *à divergence nulle, normal à* S *en chaque point de cette surface, et, si* D *non borné,* $O(r^{1-\lambda})$ *à l'infini.*

Une condition nécessaire évidente pour que **Q** existe est, d'après la formule de Stokes, *que le flux de* **v** *soit nul à travers toute cloison à bord dans* S. Cette condition est vérifiée d'elle-même dans le cas le plus usuel où chacune des S_s est simplement connexe; plus généralement nous la supposerons remplie alors que les S_s sont des « tores à nombre quelconque de trous ». Si cela est, la formule de Stokes montre que la circulation de **P** le long de toute courbe fermée tracée dans une S_s est nulle; c'est dire que la forme différentielle $\mathbf{P}.d\mathbf{x}$, restreinte à S, y est la différentielle exacte d'une fonction f, uniforme, dont la définition comporte autant de constantes arbitraires $C_1, C_2, \ldots, C_n$ que S présente de parties connexes. Soit φ la solution du problème de Dirichlet sur D pour la donnée $\varphi = f$ sur S, avec, si D non borné, annulation de φ à l'infini. Le champ

$$\mathbf{Q} = \mathbf{P} - \operatorname{grad} \varphi$$

a les propriétés annoncées [2]. On peut en outre disposer des n constantes C_s *pour que* **Q** *ait un flux nul à travers chacune des* S_s (cela revient à résoudre un problème d'électrostatique pour les n conducteurs $S_1, S_2, \ldots, S_n$).

Cet ensemble de propriétés caractérise **Q** de manière unique [3] : nous appellerons ce champ *potentiel-vecteur normal de* **v** *sur* D.

2. *Relation avec l'énergie cinétique.* — Si $\boldsymbol{\omega} = 1/2 \operatorname{rot} \mathbf{v}$ est la vorticité, on trouve, en intégrant par parties, l'expression suivante de l'énergie cinétique du fluide (pris de densité unité)

$$(1) \qquad \mathrm{T} = \iiint_{\mathrm{D}} \frac{1}{2} \mathbf{v}.\mathbf{v}\, d\tau = \iiint_{\mathrm{D}} \boldsymbol{\omega}.\mathbf{Q}\, d\tau.$$

Si D non borné, on suppose ici, pour la convergence, que $\lambda > 3/2$.

Plus généralement, si $\mathbf{v}'$ est un autre champ sur D, satisfaisant aux mêmes hypothèses que **v**, on a

$$\iiint_{\mathrm{D}} \frac{1}{2} \mathbf{v}.\mathbf{v}'\, d\tau = \iiint_{\mathrm{D}} \boldsymbol{\omega}'.\mathbf{Q}\, d\tau = \iiint_{\mathrm{D}} \boldsymbol{\omega}.\mathbf{Q}'\, d\tau.$$

On peut dire, à cet égard, que $\boldsymbol{\omega}$ et **Q** sont *adjoints* vis-à-vis de la fonctionnelle quadratique T.

3. *Construction d'une fonction de Green.* — Soient $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ les vecteurs unitaires d'un système de coordonnées cartésiennes orthonormé. Si l'on désigne par y le point courant de $\overline{\mathrm{D}}$ et par x un point, pour l'instant fixe, de D, on peut montrer l'existence et l'unicité de $\boldsymbol{\gamma}_i(x, y)$ satisfaisant, comme fonction vectorielle de y, aux conditions suivantes

$$\Delta\boldsymbol{\gamma}_i = 0 \quad \text{sur } \mathrm{D} - x,$$

$$\boldsymbol{\gamma}_i - \frac{1}{2\pi\,|\mathbf{xy}|}\boldsymbol{\alpha}_i \quad \text{régulier lorsque } y \text{ vient en } x,$$

$$|\boldsymbol{\gamma}_i| = \mathrm{O}(r^{-1}) \quad \text{si D non borné,}$$

$$\text{flux } \boldsymbol{\gamma}_i = 0 \quad \text{à travers chaque } \mathrm{S}_s,$$

$$\left.\begin{array}{r}\text{composante tangentielle } \boldsymbol{\gamma}_i = 0\\ \operatorname{div}\boldsymbol{\gamma}_i = \chi_i^s\end{array}\right\}\text{lorsque } y \in \mathrm{S}_s;$$

où les $\chi_i^s(x)$ sont des inconnues. Il suffit alors d'associer $\boldsymbol{\gamma}_i$ et **Q** dans une formule intégrale de réciprocité pour trouver, en désignant par Q_i les composantes de **Q**, par γ_{ik} celles de $\boldsymbol{\gamma}_i$ et par ω_k celles de $\boldsymbol{\omega}$,

$$(2) \qquad \mathrm{Q}_i(x) = \iiint_{y \in \mathrm{D}} \gamma_{ik}(x, y)\,\omega_k(y)\, d\tau.$$

Un raisonnement analogue conduit à une propriété de symétrie

$$(3) \qquad \gamma_{ik}(x, y) = \gamma_{ki}(y, x).$$

D'après (1) et (2), l'énergie cinétique du fluide s'écrit

$$(4) \qquad \mathrm{T} = \int^{(6)}_{(x,y) \in \mathrm{D}\times\mathrm{D}} \gamma_{ik}(x, y)\,\omega_i(x)\,\omega_k(y)\, d\tau_x\, d\tau_y.$$

Notons que $\gamma_{ik}(x, y)$ n'est pas la seule fonction tensorielle possédant les propriétés (2), (3) et (4) : on peut indifféremment lui ajouter un terme $\partial^2\psi/\partial x_i \partial y_k$ où ψ est une quelconque fonction scalaire symétrique de x et y, nulle lorsque x ou y vient sur S.

(1) **P** n'est autre que le *potentiel-vecteur de Poincaré*, construit habituellement comme somme d'une intégrale triple en $\boldsymbol{\omega}$ sur D et d'une intégrale double en **v** sur S. Rappelons que M. Joseph Pérès (*J. Math. pures et appl.*, 9, 1930, p. 113-125) a donné, pour l'expression de ce potentiel-vecteur à partir de $\boldsymbol{\omega}$, une fonction de Green analogue à celle que nous présentons dans cette Note.

(2) A vrai dire, nous supposons là que φ *est différentiable sur* $\overline{\mathrm{D}}$, ce que les hypothèses initiales ne permettent pas d'affirmer. Si, dans un cas d'espèce, on n'est pas en mesure de vérifier cette hypothèse complémentaire on pourra cependant obtenir, au lieu de la normalité au sens ordinaire de **Q** en chaque point de S, une conclusion un peu plus faible (en invoquant, par exemple, dans D, une suite de surfaces tendant vers S) suffisante pour légitimer les intégrations par parties des paragraphes 2 et 3 (en supposant $\boldsymbol{\omega}$ continu sur $\overline{\mathrm{D}}$).

(3) R. Timman (*Mémoires offerts à D. Riabouchinsky, Publ. scient. techn. Min. Air*, 1954, p. 351-361), en vue de l'analyse harmonique d'un écoulement visqueux, a considéré, avec D simplement connexe borné, le cas particulier où **v** *est nul sur* S. Il prétend construire pour **v**, dans ce cas, un potentiel-vecteur, à divergence nulle, *nul sur* S (qui coïnciderait donc avec le présent champ **Q**). Le contre-exemple suivant montre que *ce résultat ne peut être accepté* : identifions **v** avec le rotationnel d'un champ **U**, à divergence nulle, tangentiel sur S. On sait que **U** est défini par cela de manière unique; le potentiel-vecteur de R. Timman, ayant sa composante normale nulle sur S, devrait donc lui être identique. Or il est connu que **U** n'est pas, en général, nul sur S (même dans le cas particulier, plus facile à examiner, où **v** est nul sur tout un voisinage de S).

ASTROPHYSIQUE. — *Sur une méthode de réduction des observations photoélectriques à l'Observatoire de Haute-Provence.* Note de M. **Pierre Mianes**, présentée par M. André Danjon.

Dans le cas de mesures photométriques précises, l'application simple des droites de Bouguer n'est plus légitime, mais nécessite de petites corrections supplémentaires que nous nous proposons de déterminer en particulier pour la photométrie en six couleurs faite à l'Observatoire de Haute-Provence.

Principe. — Lorsqu'on mesure la magnitude monochromatique d'une étoile située à la distance zénithale z, la magnitude en dehors de l'atmosphère (h.a.) s'obtient à l'aide de la formule de Bouguer [1].

$$m_\lambda^{(0)} = m_\lambda^{(z)} - \mu_\lambda M,$$

$m_\lambda^{(0)}$, magnitude h.a.;
$m_\lambda^{(z)}$, magnitude mesurée;
μ_λ, densité optique de l'atmosphère au zénith;
M, masse d'air (= 1 au zénith).

En première approximation, on peut écrire

$$M = \text{séc}\, z \qquad (z, \text{ distance zénithale}).$$

Si z dépasse une soixantaine de degrés on peut appliquer différentes formules de correction [2], [3].

Lorsque les mesures ne sont pas monochromatiques, pour des filtres à bandes passantes relativement larges, les formules suivantes sont applicables (avec certaines restrictions) [4], [5].

Magnitudes :

$$m_2^{(0)} = m_2^{(z)} - \mu_2 M; \tag{1}$$

Indices :

$$C^{(0)} = C^{(z)} - k_{12} M, \qquad \text{avec} \quad C^{(z)} = m_1^{(z)} - m_2^{(z)}, \tag{2}$$

$$\mu_2 = \mu'_2 - \mu''_2 C^{(0)}, \tag{3}$$

$$k_{12} = k'_{12} - k''_{12} C^{(0)}, \tag{4}$$

les équations (2) et (4) donnent

$$C = \frac{C^{(z)} - k'_{12}\, \text{séc}\, z}{1 - k''_{12}\, \text{séc}\, z}.$$

Nous avons calculé théoriquement la variation de la magnitude d'une étoile en fonction de la distance zénithale en admettant les conditions suivantes :

1° une courbe de transmission atmosphérique moyenne obtenue à l'Observatoire de Haute-Provence avec les six couleurs;

2° les courbes de sensibilité du photomètre qui tiennent compte des filtres, des miroirs, de la cellule.

Soit

$r(\lambda)$ la répartition spectrale du corps noir;

$s(\lambda)$ la réponse du photomètre (cellule + filtres + miroirs);

$A_z(\lambda)$ la transmission atmosphérique pour une distance zénithale z;

nous avons

$$m^{(z)} = -2,5 \log \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r(\lambda) s(\lambda) A_z(\lambda)\, d\lambda + \text{Cte}. \qquad m^{(0)} = -2,5 \log \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r(\lambda) s(\lambda)\, d\lambda + \text{Cte}.$$

Les calculs ont été faits pour deux températures du corps noir (2 886° et 11 544°) correspondant à un large intervalle de couleurs (approximativement étoiles B à M), pour les six couleurs, et pour des masses d'air comprises entre M = 0 et M = 3.

Les résultats sont les suivants :

1° La fonction $m = f(\text{séc}\, z)$ n'est pas représentée par une droite mais par une courbe de très faible courbure.

2° La courbure est la plus grande pour le filtre ultraviolet et devient plus faible lorsqu'on s'approche du rouge.

3° Quand la masse d'air traversée augmente, l'éclat de l'étoile diminue moins vite que ne l'indique la droite de Bouguer passant par séc $z = 1$.

4° Quand l'absorption croît, l'étoile rougit moins vite : ce qui est une conséquence directe des deux paragraphes précédents.

Dans ces conditions, la correction à l'aide d'une droite de Bouguer n'est plus valable mais il faut ajouter des corrections supplémentaires qui dépendent de la couleur de l'étoile et du domaine de variation de séc z.

Les formules de correction s'écrivent

$$(1a) \qquad m_2^{0} = m_2^{z} - [\mu'_2 - \mu''_2 C^{(0)}]\, \text{séc}\, z - [\eta'_2 - \eta''_2 C^{(0)}],$$

$$(2a) \qquad C^{(0)} = \frac{C^{(z)} - k'_{12}\, \text{séc}\, z}{1 - k''_{12}\, \text{séc}\, z} - [\varepsilon'_{12} - \varepsilon''_{12} C^{(0)}],$$

nous avons trouvé que k'', sécz, η'_{12}, η''_{12}, ε'_{12}, ε'_{12} sont faibles.

Nous pouvons donc écrire en négligeant les termes de deuxième ordre

$$C^{(0)} = [C^{(z)} - k'_{12}\, \text{séc}\, z][1 + \varepsilon''_{12} + k''_{12}\, \text{séc}\, z] - \varepsilon'_{12}.$$

On peut établir une table pour l'expression

$$[1 + \varepsilon''_{12} + k''_{12}\, \text{séc}\, z] \quad \text{en fonction de } z.$$

On peut négliger les termes constants η'_{12} et ε'_{12} car ils se retrouvent dans les constantes de réduction aux séquences stellaires utilisées.

Pour la photométrie en six couleurs, les domaines spectraux sont centrés sur les longueurs d'onde suivantes : m_1 (3 616 Å), m_2 (4 227 Å), m_3 (4 963 Å), m_4 (5 668 Å), m_5 (7 595 Å), m_6 (9 794 Å); on détermine $(m_1\text{-}m_2)$ (indice 12), $(m_2\text{-}m_3)$ (indice 23), $(m_3\text{-}m_4)$, $(m_4\text{-}m_5)$, $(m_5\text{-}m_6)$ et m_4.

Le tableau suivant donne les valeurs des constantes en magnitude.

Cte. Ind...	12.	23.	34.	45.	56.	Cte. Ind...	m 4.
k''..........	0,006	0,011	0,020	Négl.	Négl.	μ''..........	0,002
ε'..........	0,014	0,005	0,002	»	»	η'..........	Négl.
ε''..........	0,003	0,002	Négl.	»	»	η''..........	»

Conclusion. — En pratique on mesure chaque nuit les coefficients k' et μ' à l'aide d'une seule étoile qui peut être de couleur quelconque et l'on se sert des coefficients k'', μ'', ε'' et η'' calculés. Dans notre cas les corrections supplémentaires sont faibles et leur détermination expérimentale est pratiquement impossible à cause des erreurs de mesure, naturellement la correction principale (liée à k' et μ') doit être déterminée chaque nuit.

Si des mesures doivent être faites pour des filtres très larges ou des masses d'air très importantes (comètes, étoiles très basses) il peut arriver que les corrections ainsi mises en évidence soient très importantes.

(1) BOUGUER, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Paris, 1729.
(2) A. VELGHE, *Communication de l'Observatoire Royal de Belgique*, n° 9, 1949.
(3) F. LINK, *Nouvelles tables de masses d'air* (*J. O.*, 17, n° 3, 1934, p. 41).
(4) J. STEBBINS, A. E. WHITFORD et A. L. JOHNSON, *Ap. J.*, 112, 1950, p. 470.
(5) H. F. WEAVER, *Ap. J.*, 116, 1952, p. 638.

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude du basculement d'un noyau ferromagnétique alimenté par une source parfaite de tension.* Note (*) de M. **Christian Durante**, transmise par M. Charles Camichel.

En utilisant les équations de propagation de Maxwell il est possible de prévoir le comportement d'un noyau ferromagnétique soumis à l'action d'une tension constante. On peut en déduire, en particulier, les expressions du temps de basculement et du cycle d'hystérésis dynamique.

Cette étude est basée sur les hypothèses suivantes : le noyau ferromagnétique utilisé présente un cycle d'hystérésis statique parfaitement rectangulaire, et l'inversion du flux dans le noyau se propage, en chaque point, comme une onde plane. Les équations de Maxwell correspondantes s'écrivent alors en MKSAR :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\partial B}{\partial t}, \qquad \frac{\partial H}{\partial x} = -\sigma E.$$

A partir de ces équations et des conditions aux limites imposées par les hypothèses faites, on peut prévoir théoriquement le comportement d'un noyau inséré dans un circuit tel que celui de la figure 1 dans lequel E_0 est une source parfaite de tension.

On obtient, dans le cas le plus général, les relations suivantes :

$$(1) \qquad e_1(t) = 4 B_s N_1 h \frac{dx_s}{dt},$$

où

$e_1(t)$ est la tension aux bornes de l'enroulement primaire;
B_s l'induction de saturation du matériau;
h la hauteur du noyau;
x_s l'abscisse de l'onde de propagation par rapport à la surface;

$$(2) \qquad H(0, t) - H_c = \frac{\sigma}{8 B_s h^2} (\Phi + \Phi_s) \frac{d(\Phi + \Phi_s)}{dt},$$

où σ est la conductivité du matériau. Cette relation représente l'équation du cycle d'hystérésis dynamique du noyau :

$$(3) \qquad i_1(t) = I_c + i_f,$$

avec

$$(4) \qquad i_f = \frac{l\sigma}{8 B_s N_1 h^2} (\Phi + \Phi_s) \times \frac{d(\Phi + \Phi_s)}{dt}$$

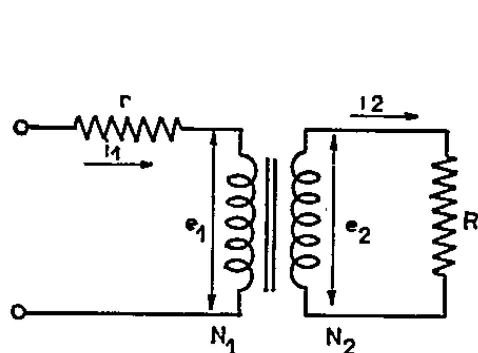
i_f est l'expression des courants de Foucault qui prennent naissance dans le noyau pendant le basculement. D'après ce qui précède, on voit que la déformation du cycle d'hystérésis du matériau est due aux courants de Foucault.

A partir de ces formules générales, il est facile d'étudier le cas où la tension appliquée est un échelon unité.

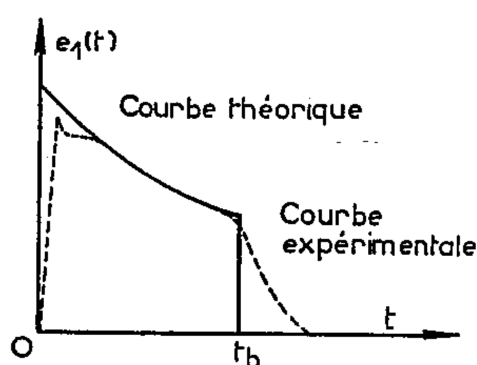
Pour tenir compte de la présence de la charge R, il faut adapter la relation (3) au fonctionnement envisagé et écrire $i_1 - i_f - i''_2 = I_c$, i''_2 étant le courant secondaire ramené au primaire. On aboutit finalement aux expressions suivantes :

$$t_b = \frac{2 B_s h d N_1^2}{[N_1 E_0 - r l H_c]} + \frac{B_s l \sigma d^2 r}{4 [N_1 E_0 - r l H_c]} + \frac{2 B_s h d N_2^2}{[N_1 E_0 - r l H_c]} \frac{r}{R} \qquad (5)$$

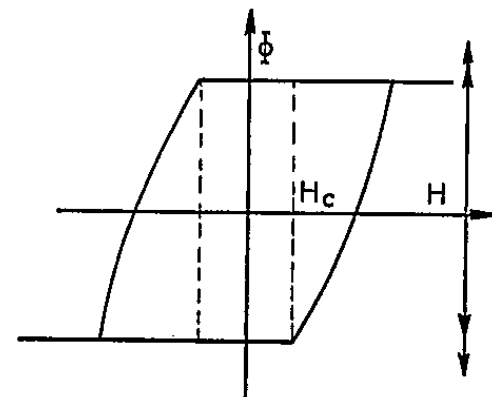
qui représente le temps de basculement du noyau en fonction de tous les paramètres du circuit. En particulier, si l'on veut étudier un noyau fonctionnant à vide, il suffit de rendre la résistance R infinie, ce qui fait



— Figure 1 —



— Figure. 2 —



— Figure. 3 —

disparaître le troisième terme de la relation précédente.

$$e_1(t) = \frac{\frac{N_1^2}{N_2^2} R [E_0 - r I_c]}{r + \frac{N_1^2}{N_2^2} R} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{l \sigma r R^2 [N_1 E_0 - r l H_c]}{4 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]^2} t}} \qquad (6)$$

est l'expression de la tension aux bornes de l'enroulement primaire.

L'expression ci-dessus conduit à la courbe théorique représentée sur la figure 2 sur laquelle nous avons également reproduit une courbe expérimentale.

On voit que les divergences constatées sont peu importantes, ce qui confirme la méthode théorique utilisée.

De plus, ces divergences sont facilement explicables :

Au début du basculement, le comportement réel du noyau empêche l'établissement instantané de la tension.

A la fin du basculement, la différence entre les courbes théorique et expérimentale provient du fait que le cycle d'hystérésis réel n'est jamais parfaitement rectangulaire.

On a, en effet,

$$H(0, t) - H_c = \frac{\sigma R [N_1 E_0 - r l H_c]}{8 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]} \frac{(\Phi + \Phi_s)}{1 + \frac{l \sigma r R (\Phi + \Phi_s)}{8 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]}} \qquad (7)$$

et cette expression montre que les branches verticales du cycle sont constituées des portions d'hyperboles équilatères.

Le comportement d'un noyau magnétique est donc caractérisé d'une manière très suffisante par les expressions (5), (6) et (7). Il est également possible cependant d'obtenir très simplement la valeur du courant primaire qui se déduit directement des expressions (3) et (4).

(*) Séance du 8 juin 1959.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le facteur de stabilité et le gain statique des amplificateurs à transistors.* Note (*) de M. **Georges Giralt**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur décrit une méthode générale permettant de relier le facteur de stabilité correspondant à une perturbation d'origine thermique au gain statique d'un amplificateur à transistors. Cette étude qui intéresse l'ensemble des amplificateurs continus, s'avère particulièrement utile pour la réalisation d'alimentations stabilisées.

Afin de caractériser la sensibilité d'un amplificateur à transistors à un signal ∂I_σ d'origine thermique, on définit le facteur de stabilité $S = (\partial I_c / \partial I_\sigma)$. On sait par ailleurs que si l'on alimente le transistor à courant émetteur I_E constant on a $S = 1$, alors que, dans le cas où le transistor est alimenté à courant de base I_b constant, on a $S = 1/(1-\alpha) \gg 1$.

En général, le fonctionnement d'un amplificateur à transistors ne correspond à aucun des deux cas précédents, les courants émetteur et base sont variables et l'on montre alors qu'on tient correctement compte de l'action de I_σ en superposant aux courants I_E et I_b un courant fictif I_σ/α. Sur le montage du transistor, on peut représenter ce courant fictif par deux générateurs de courant I_σ/α présentant un point commun arbitraire M et branchés en deux points B′ et E′ du montage (*fig.* 1 *a*) ou, ce qui est équivalent, par les quatre générateurs de la figure 1 *b*; les points B″ et E″ sont alors arbitraires.

Il est, par conséquent, possible de prendre B″ et M comme bornes d'entrée des signaux i_b à amplifier en montage émetteur commun et de la même façon pour E″ et M dans le cas du montage en base commune. Si β et α sont les gains en courant du transistor seul monté en émetteur commun ou en base commune on a, en appelant β' et α' les gains réels en courants correspondants (tous les gains sont pris par rapport au collecteur), compte tenu des impédances des liaisons extérieures :

$$\beta = \frac{\partial I_c}{\partial I_b}, \qquad \alpha = \frac{\partial I_c}{\partial I_E}, \qquad \beta' = \frac{\partial I_c}{\partial i_b}, \qquad \alpha' = \frac{\partial I_c}{\partial i_E},$$

ce qui conduit à

$$\alpha S = \alpha' + \beta' + K_1 + K_2, \tag{1}$$

K_1 et K_2 étant respectivement les gains en courant correspondant à un signal appliqué en B″B′ et E″E′.

Dans tous les cas rencontrés en pratique B″ et E″ sont électriquement proches de B′ et E′ — couramment, B″ et E″ sont confondus avec B et E, B, E et C étant les bornes d'entrée du transistor réel — de sorte que $K_1 + K_2$ est négligeable devant $\alpha' + \beta'$. On a alors la relation simple

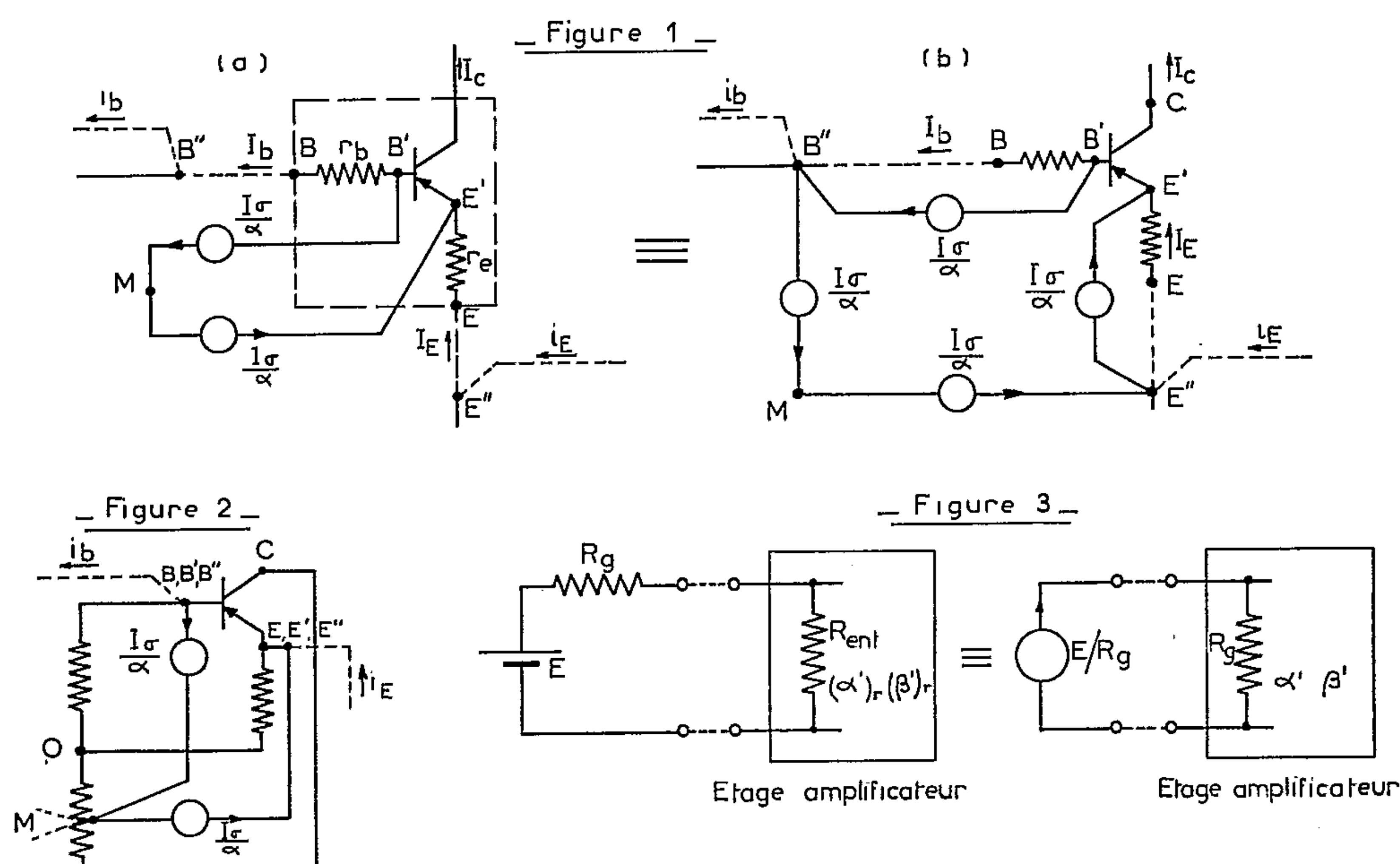
$$\alpha S = \alpha' + \beta'. \tag{2}$$

Il est cependant possible d'aboutir à des expressions plus commodes en consentant deux hypothèses restrictives supplémentaires en général vérifiées dans la pratique.

a. Le point M est tel que lorsque toutes les sources de polarisation ont été supprimées, celui-ci soit relié à C, en dernière analyse, par un dipôle.

b. La résistance de collecteur r_c est infiniment grande.

Les bornes B, C, E du transistor réel sont connectées au tripôle extérieur qui peut être remplacé par une étoile équivalente contenant le point M sur l'une de ses branches (*fig*. 2).



Un calcul élémentaire donne alors, en tenant compte de (2) :

$$S = \frac{1 - \alpha'}{1 - \alpha}, \tag{3}$$

$$S = \beta' + 1. \tag{4}$$

Les relations (1) et (2) sont valables pour un ensemble de transistors couplés de façon quelconque. S, α' et β' étant pris par rapport à un collecteur quelconque. Il en est de même pour les relations (3) et (4) s'il n'y a pas de réaction interétage en courant continu.

Par exemple, (2) peut s'écrire plus généralement :

$$\alpha_i S_{ij} = \beta'_{ij} + \alpha'_{ij}, \qquad \text{avec} \quad S_{ij} = \frac{\partial I_{c\,i}}{\partial I_{\sigma_i}}. \tag{5}$$

Il peut être nécessaire de préciser l'action de l'ensemble des signaux thermiques sur un des transistors, ce qui est traduit par la relation matricielle

$$\left[\partial I_c\right] = \boxed{\beta'} \left\{\frac{\partial I_\sigma}{\alpha}\right\} + \boxed{\alpha'} \left\{\frac{\partial I_\sigma}{\alpha}\right\} \tag{6}$$

ou plus simplement s'il est possible d'utiliser (4) :

(7) $$\partial I_{cj} = [\beta'_{1j} \ldots \beta'_{ij} \ldots \beta'_{jj}] \begin{Bmatrix} \partial I_{\sigma_1} \\ \vdots \\ \partial I_{\sigma_j} \end{Bmatrix} + \sum_{i=1}^{i=j} \partial I_{\sigma_i}.$$

Tout ce qui précède suppose que le signal considéré est fourni par une source parfaite de courant. Lorsqu'il n'en est pas ainsi on peut toujours utiliser les mêmes formules en incluant dans l'étage d'entrée la résistance de la source (*fig.* 3). On passera alors des gains α' et β' exprimés dans les relations (1) à (7) aux gains réels $(\alpha')_r$ et $(\beta')_r$ par les relations

(8) $$(\alpha')_r = \frac{R\,\text{entr} + R_g}{R_g}\alpha', \qquad (\beta')_r = \frac{R\,\text{entr} + R_g}{R_g}\beta'.$$

Les relations (1), (2), (3), (4) donnent un moyen de mesurer le facteur de stabilité S. On devra évidemment opérer en courant continu ou en basse fréquence en supprimant les capacités et les selfs non négligeables. La relation (4), lorsqu'elle peut être appliquée, est de beaucoup la plus intéressante : la mesure de β', qui est très simple, donne immédiatement le facteur de stabilité S.

(*) Séance du 8 juin 1959.

OPTIQUE. — *Variations des propriétés optiques d'une couche mince d'argent en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de M. **Roger Philip**, présentée par M. Albert Pérard.

On a étudié les variations des propriétés optiques d'une couche mince d'argent, en fonction de la longueur d'onde, en particulier au voisinage de la bande de transparence de l'argent voisine de 3 200 Å.

La couche mince d'argent étudiée a une épaisseur d'une vingtaine de millimicrons. Elle a été obtenue par vaporisation thermique sous un vide voisin de 10^{-5} mm Hg. Les mesures des facteurs de réflexion côté air R et côté support R′, de transmission T et des variations de phase d'une onde

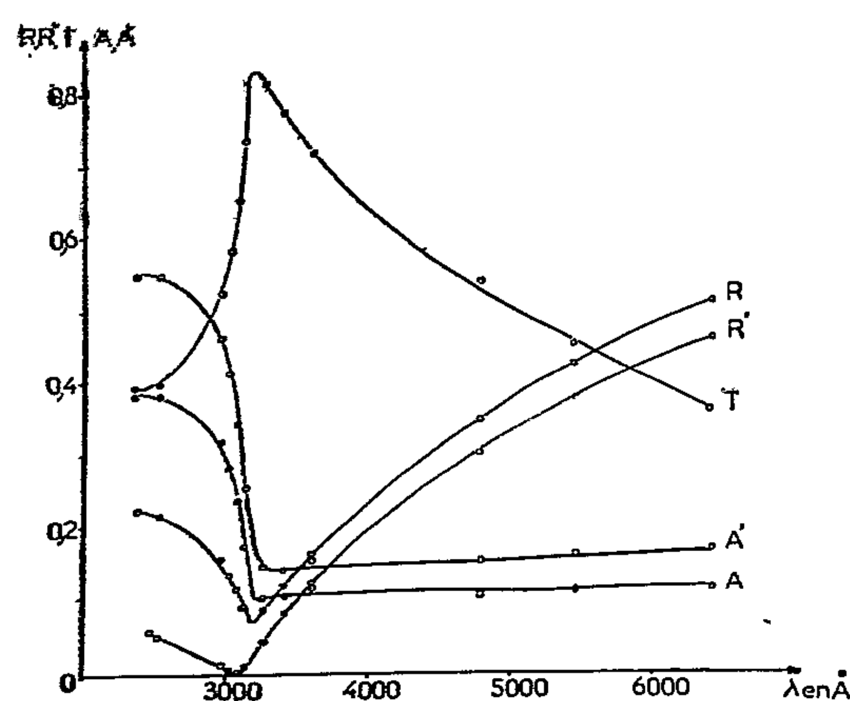


Fig. 1.

lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal Δr ou dans le support sur le métal $\Delta r'$, ont permis de déterminer les constantes optiques de cette couche mince par la méthode de Malé pour 12 radiations du visible et de l'ultraviolet. Le principe des mesures a déjà été décrit (1).

La figure 1 montre comment varient, en fonction de la longueur d'onde, les facteurs de réflexion R et R′, de transmission T et d'absorption $A = I - R - T$ et $A' = I - R' - T$.

Ces courbes présentent bien un minimum très marqué de R et R′, et un maximum très net de T, pour la bande de transparence de l'argent. On constate que, dans cette région, le métal devient aussi transparent que le quartz nu, tandis que son facteur de réflexion diminue et n'est que très peu supérieur à celui du quartz. Les absorptions A et A′ augmentent très brutalement (de 0,30) lorsque la longueur d'onde passe de 3 200 à 3 000 Å alors qu'elles varient à peine de 5 % en valeur absolue entre 3 200 et 6 438 Å.

La figure 2 montre comment évolue, en fonction de la longueur d'onde, la variation de phase Δr précédemment définie. Cette courbe a déjà été publiée (2), nous n'y reviendrons pas.

La courbe de la figure 3 montre comment évolue la variation de phase $\Delta r'$ en fonction de la longueur d'onde. On doit noter que les variations de phase Δr et $\Delta r'$ sont exprimées non en unité d'angle $[\varphi = 2\pi(\delta/\lambda)]$, mais simplement en fractions de longueur d'onde (δ/λ). Cette courbe présente une brusque variation ($\Delta r'$ passe de + 0,05 à + 0,43) entre 3 000 et 3 200 Å, c'est-à-dire pour la bande de transparence de l'argent. Pour préciser sa

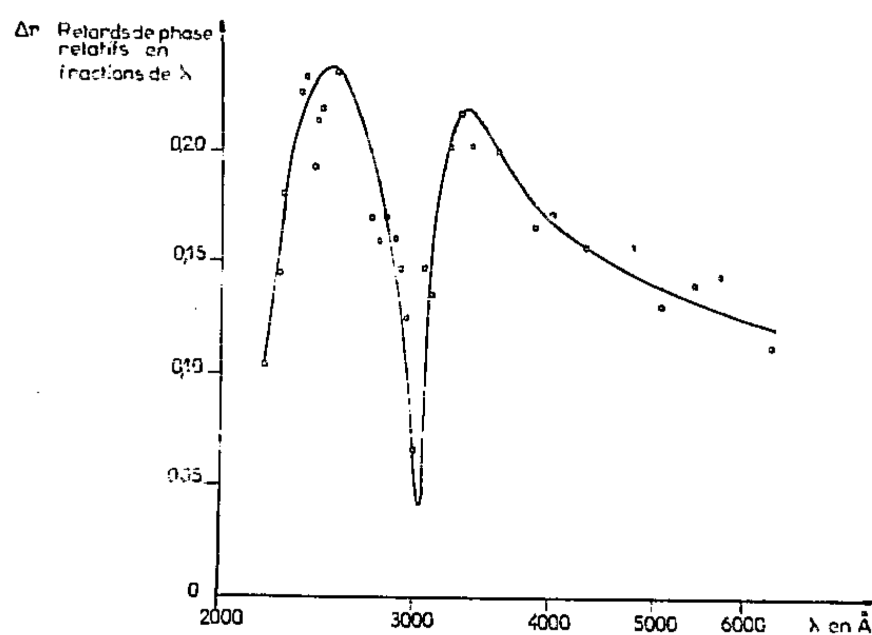


Fig. 2.

forme dans cette bande spectrale, des résultats obtenus pour des longueurs d'onde très voisines les unes des autres seraient nécessaires. Dans ce but on peut calculer par les formules classiques, pour plusieurs longueurs

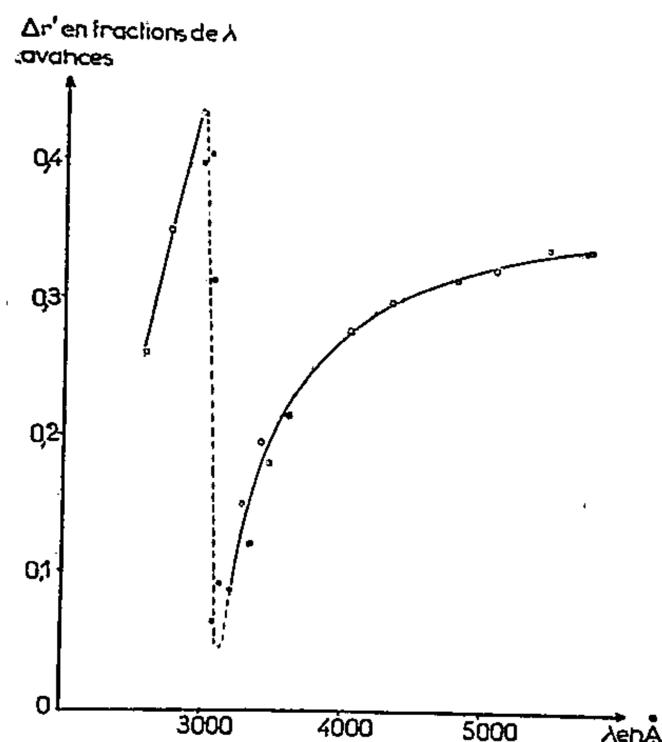


Fig. 3.

d'onde de la bande, les valeurs de $\Delta r'$ si l'on connaît les indices de réfraction ν et d'extinction $\varkappa$ de la couche pour ces longueurs d'onde. Or, les courbes de la figure 4 indiquent les valeurs de ν et de $\varkappa$ obtenues par la méthode de Malé ([3]) à partir des valeurs expérimentales de R, R', T, Δr et $\Delta r'$ pour 12 radiations arbitraires de longueurs d'onde comprises entre 2 378 et 6 438 Å. Elles permettent donc de lire les valeurs de ν et de $\varkappa$ correspondant à des radiations quelconques, autres que les 12 longueurs d'onde utilisées expérimentalement, et en particulier pour des radiations de

longueurs d'onde aussi rapprochées les unes des autres qu'on veut, situées dans la bande de transparence de l'argent. Ces variations de phase calculées sont marquées sur la figure 3 par un cercle plein. La position du point correspondant à la radiation de longueur d'onde 3 050 Å prouve qu'il n'y a pas alors une discontinuité mais une brusque variation de $\Delta r'$ en fonction de λ.

La figure 4 montre comment varient les indices ν et χ de la couche

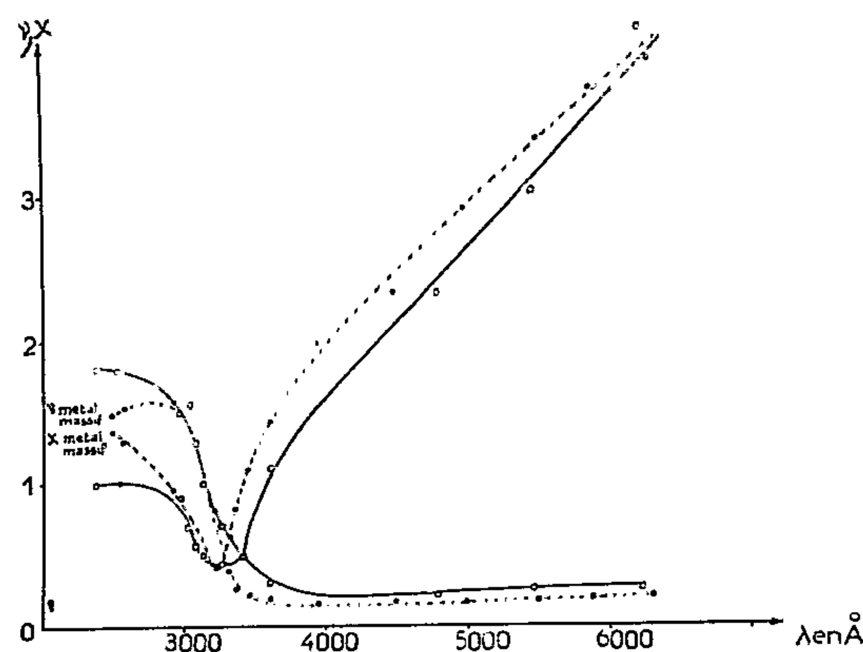


Fig. 4.

étudiée en fonction de la longueur d'onde. Les courbes obtenues sont analogues à celles déjà publiées par J. Trompette [4]. Les courbes en traits discontinus sont tracées à partir des constantes du métal massif indiquées par Minor [5].

En conclusion, on peut dire que pour la bande spectrale correspondant à la bande de transparence de l'argent, le support transparent a sensiblement les mêmes propriétés optiques qu'il soit ou non recouvert d'argent. En effet, la variation de phase entre une onde lumineuse réfléchie sur le support nu ou sur le support argenté tend à s'annuler aussi bien côté air (Δr) que côté support ($\Delta r'$), tandis que T, R et R' prennent pour le support argenté des valeurs assez voisines de celles qu'ils auraient pour le support nu.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) R. Philip, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 559.
(2) R. Philip, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 365.
(3) D. Malé, *Thèse, Ann. Physique*, 9, 1954, p. 10.
(4) J. Trompette, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1496.
(5) Minor, *Ann. Physik*, 10, 1903, p. 581; *International Critical tables*, 5, p. 249.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Dosages directs et simultanés de strontium, calcium, sodium, potassium et lithium en présence d'aluminium, fer, titane et magnésium par spectrophotométrie de flamme.* Note (*) de

Mme **Jeannine Debras-Guédon** et M. **Igor Voïnovitch**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les émissions des raies des cinq éléments cités et surtout du calcium et du strontium sont perturbées par les ions présents dans la solution et notamment par l'aluminium. Une addition de fortes concentrations d'oxine dans le milieu supprime totalement ces effets gênants et permet l'analyse simultanée des cinq éléments, dans des matériaux aussi complexes que les silicates.

Dans deux précédentes Notes (1), (2), nous avons signalé l'influence exercée sur l'émission de la raie 4 607,3 Å du strontium par la présence de différents ions dans la solution atomisée et, en particulier, l'effet considérablement inhibiteur et bien connu de l'aluminium, pouvant aller jusqu'à l'extinction totale de l'émission pour certains rapports de concentrations des deux éléments. Cherchant, pour séparer l'ensemble : Al+Fe+Ti de la solution, à analyser la technique la plus rationnelle, la plus rapide et la plus efficace, nous avons constaté que la présence de l'oxine (employée à cet effet) dans les solutions atomisées, exerçait un effet très intéressant, que nous avons examiné d'une façon plus approfondie.

Non seulement l'oxine exalte les émissions des raies du calcium et du strontium (4 226,7 et 4 607,3 Å), mais encore elle atténue de façon considérable les influences exercées par les ions présents aux côtés de ces éléments. En augmentant les quantités de ce réactif (oxine en solution acétique) on arrive à une concentration pour laquelle les effets de tous les ions gênants sont supprimés et, notamment, ceux particulièrement importants de $PO_4^{\equiv}$, $SO_4^{=}$ et Al^{+++}.

Sur des solutions très complexes, correspondant à des compositions de 1 g de silicates (moins la silice) dans 250 ml, donc très concentrées en Al (30 % Al_2O_3) et contenant des rapports différents des cinq éléments sodium, potassium, lithium, calcium et strontium, nous avons procédé à l'analyse de ces derniers par spectrophotométrie de flamme après simple addition d'oxine; cette addition a été réalisée à raison de 25 ml d'une solution d'oxine à 20 % dans l'acide acétique 2 : 5 pour 100 ml de solution totale, celle-ci contenant 50 ml des liqueurs à analyser; 5 à 10 ml de ClH 1 : 2 étaient nécessaires pour redissoudre le précipité formé. L'étalonnage était effectué avec des solutions de SO_4Na_2, SO_4K_2, SO_4Li_2, $(NO_3)_2Sr$ et Cl_2Ca contenant les mêmes concentrations d'oxine et les mesures faites sur un appareil muni d'un monochromateur (réseau) aux longueurs d'onde suivantes : Na, 5 890,0 Å; K, 7 664,9; Li, 6 707,8; Sr, 4 607,3 et Ca, 4 226,7.

Les nombres un peu forts trouvés pour le sodium proviennent de

sa présence, en tant qu'impureté, dans tous les composés ayant servi à la préparation des solutions. Un essai à blanc effectué sur une solution, du type n° 2, dans laquelle on n'avait pas introduit de sodium, donne une teneur de 0,19 % Na_2O, ce qui ramène le nombre trouvé à 0,30 — 0,19 = 0,11 %, très proche de la valeur théorique (0,10 %).

TABLEAU I.

Composition théorique des solutions et résultats obtenus.

	Solution 1.		Solution 2.		Solution 3.		Solution 4.		Solution 5.		Solution 6.	
	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.
% SrO......	0,10	0,13	0,20	0,27	0,50	0,58	1,00	1,14	2,50	2,66	5,00	5,08
% CaO......	5,00	4,88	2,50	2,50	1,00	1,00	0,50	0,50	0,20	0,21	0,10	0,10
% Na_2O.....	5,00	5,36	0,10	0,30	0,50	0,62	0,20	0,35	1,00	1,32	2,50	2,81
% Li_2O......	0,10	0,11	0,20	0,22	5,00	5,39	2,50	2,62	1,00	1,02	0,50	0,50
% K_2O......	0,10	0,17	5,00	4,87	0,20	0,23	0,50	0,52	2,50	2,46	1,00	1,09

TABLEAU II.

Résultats obtenus sur solutions provenant d'attaques SO_4H_2/FH *de silicates et comparaison de ces résultats aux valeurs théoriques ou aux nombres trouvés par d'autres méthodes.*

Attaque n°	SrO % ajouté.	SrO % trouvé.	Li_2O % ajouté.	Li_2O % présent (la matière en contenant 0,024 %).	Li_2O % trouvé.	CaO % trouvé.	Na_2O % trouvé.	CaO % trouvés par d'autres méthodes sur d'autres attaques de la matière.	Na_2O % trouvés par d'autres méthodes sur d'autres attaques de la matière.
1....	0,010	0,018	0,200	0,224	0,240	0,188	0,152	0,21	0,13
2....	0,010	0,018	0,010	0,034	0,036	0,197	0,151	0,13	0,12
3....	0,010	0,018	0	-	0,024	0,201	0,154	0,16	0,12
4....	0,050	0,058	0,200	0,224	0,238	0,194	0,159	0,13	0,12
5....	0,050	0,056	0,010	0,034	0,034	0,186	0,150	0,16	0,12
6....	0,050	0,056	0	-	0,024	0,193	0,142	0,24	0,12
7....	0,100	0,101	0,200	0,224	0,238	0,196	0,150	0,18	0,13
8....	0,100	0,099	0,010	0,034	0,034	0,202	0,153	0,16	0,12
9....	0,100	0,099	0	-	0,024	0,205	0,155	0,18	0,13
10....	0,500	0,496	0,200	0,224	0,238	0,197	0,152	0,21	0,12
11....	0,500	0,496	0,010	0,034	0,036	0,218	0,159	0,16	0,13
12....	0,500	0,529	0	-	0,024	0,203	0,196	0,16	0,13
			Moyennes..................			0,198	0,156	0,17	0,12
			Résultats extrêmes (±)......			+0,020	+0,040	+0,07	+0,01
						−0,012	−0,016	−0,016	−0,00

L'appareil utilisé n'était pas muni de cellule permettant de mesurer l'émission du potassium (7665 Å). Toutefois, les résultats trouvés pour K_2O obtenus sur un spectrophotomètre différent d'une pureté spectrale moins bonne que celle du premier, sont suffisamment proches de la théorie pour montrer que la méthode s'avère tout à fait valable pour le dosage de cet élément.

Partant ensuite d'un silicate dûment analysé titrant 40 % Al_2O_3, 1,3 % TiO_2, 1,9 % Fe_2O_3, 0,2 % CaO, 0,3 % MgO, 1 % K_2O, 0,1 % Na_2O, traces de Li_2O, que nous avons additionné de quantités variables de strontium et de lithium, nous avons procédé à des attaques par SO_4H_2/FH sur 1 g de matière, suivies de reprises chlorhydriques et de mises au volume de 250 ml. Sur 50 ml de chacune des solutions ainsi obtenues (soit le 1/5e de la prise d'essai) ont été effectués les dosages photométriques de lithium, sodium, calcium et strontium, après addition des 25 ml de solution acétique d'oxine et de 5 à 10 ml de ClH 1/2, puis mise au volume de 100 ml, suivant le processus déjà cité. Un essai à blanc a été conduit en parallèle. Les résultats donnés dans le tableau II montrent une reproductibilité excellente et font nettement apparaître la sensibilité et la validité de la méthode, même pour des concentrations de 20 μg de SrO à côté de 80 000 μg d'Al_2O_3 dans 100 ml (0,01 % SrO à côté de 40 % Al_2O_3).

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) J. Debras et I. Voïnovitch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2328.

(2) J. Debras et I. Voïnovitch, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 77.

LUMINESCENCE. — *Sur une application pyrométrique de la photoluminescence d'un sulfure zinc-cadmium activé par le manganèse et l'or.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Leroux** et **Pierre Thureau**, transmise par M. Gustave Ribaud.

La modification de couleur de l'émission photoluminescente d'un sulfure mixte zinc-cadmium (Au, Mn) sous l'influence de variations de température est utilisée à des fins pyrométriques. Un paramètre thermosensible est défini à partir de la déformation spectrale.

L'émission photoluminescente d'un sulfure mixte zinc-cadmium, activé au manganèse et à l'or, est notablement influencée par la température. Le spectre de l'émission se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand on augmente la température du luminophore. La couleur de la

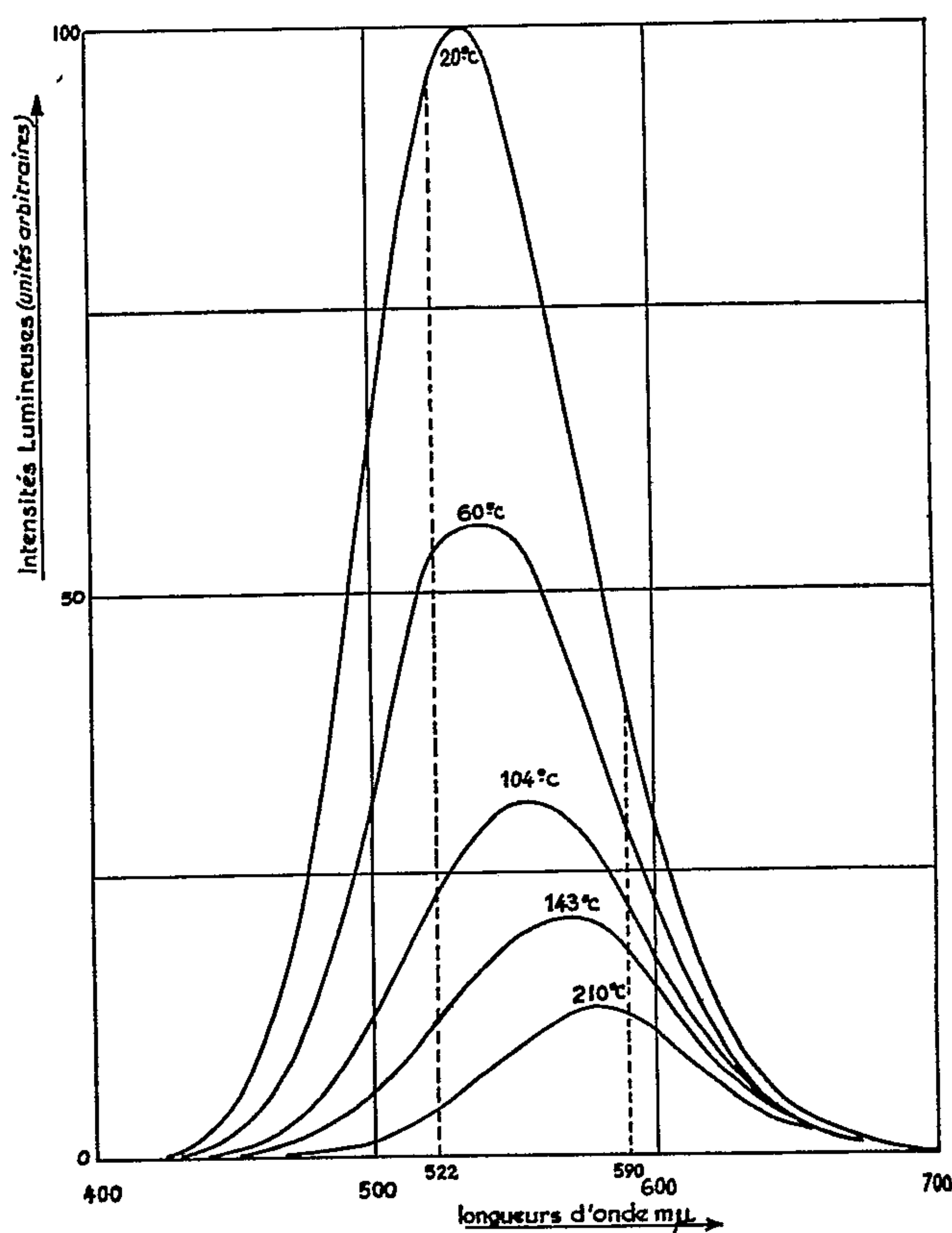


Fig. 1.

luminescence vire ainsi du jaune vert, à l'orangé rouge, quand la température évolue de la température ambiante à 200° C.

La figure 1 représente une série de spectres d'émission de cette luminescence, relevés à diverses températures pour une excitation par lumière de Wood.

La modification spectrale qui résulte des variations de température permet de définir un paramètre thermosensible, par le rapport des intensités lumineuses correspondant à deux plages de longueur d'onde convenablement choisies dans le spectre.

Expérimentalement nous avons déterminé ces plages par deux filtres interférentiels de largeur de bande 10 mμ environ, centrés respectivement sur 522 et 590 mμ.

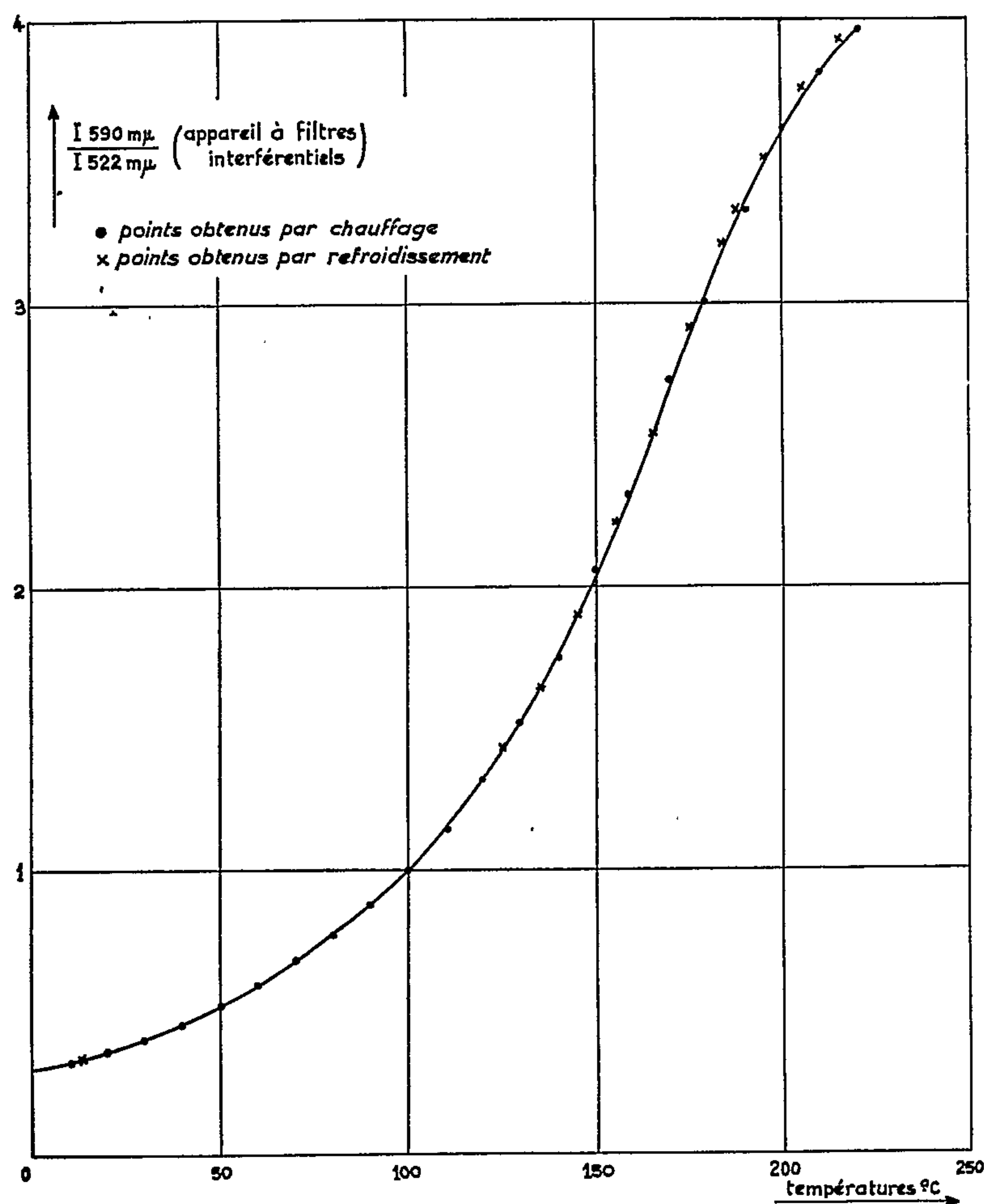


Fig. 2.

Le rapport I_{590}/I_{522} des intensités liées aux deux bandes spectrales ainsi isolées est défini à un coefficient près, qui est une constante de l'appareillage utilisé. L'évolution de ce rapport en fonction de la température est représentée par la courbe de la figure 2. Le phénomène est réversible pour des conditions stables d'excitation.

Nous avons à ce propos étudié dans quelle mesure l'intensité d'excitation intervient pour modifier la couleur de cette émission photoluminescente et par voie de conséquence la valeur du paramètre thermosensible; les

luminescences inorganiques présentant généralement des effets de superlinéarité qui affectent différemment les bandes élémentaires d'émission ([1]).

En ce qui concerne le sulfure mixte zinc-cadmium étudié, l'évolution à la température ambiante du rapport I_{590}/I_{522}, en fonction de l'intensité du rayonnement ultraviolet d'excitation est représentée par la courbe de la figure 3.

Cette évolution correspond à une superlinéarité prédominante pour la bande verte. Ainsi l'influence de l'intensité d'excitation est peu marquée

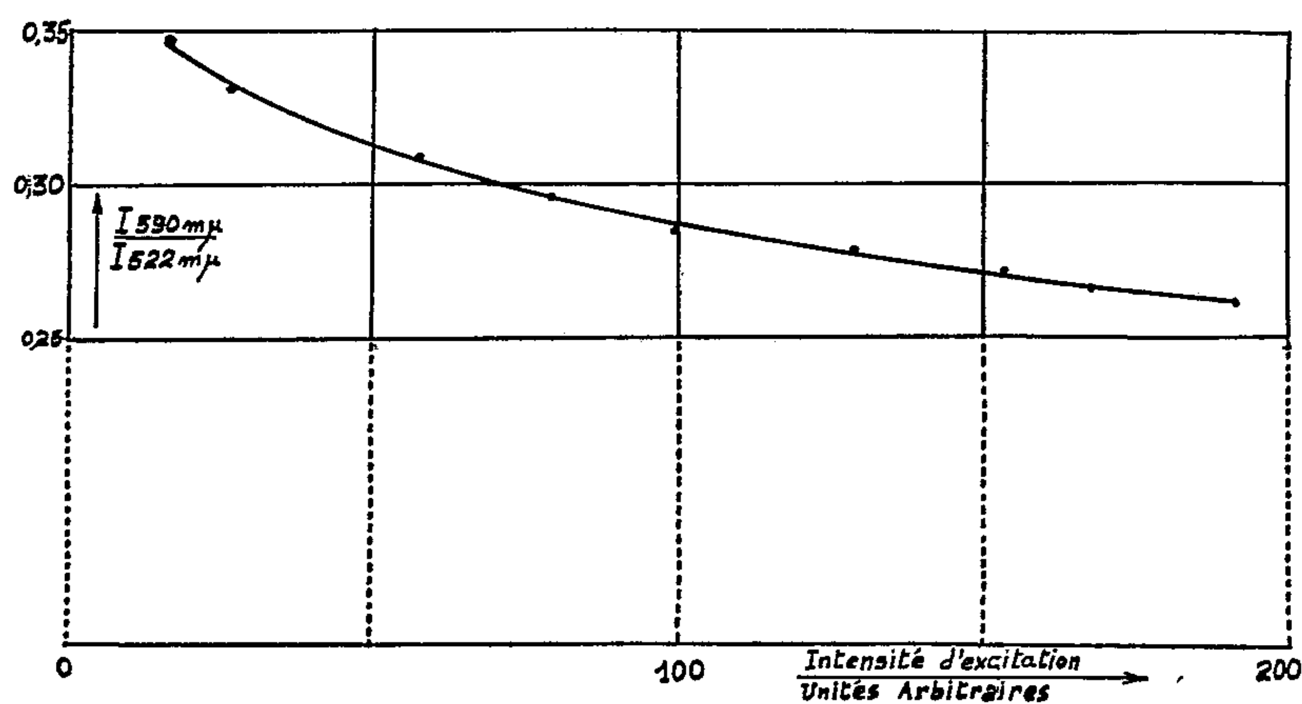


Fig. 3.

pour les faibles variations qui correspondent aux conditions habituelles des expériences et, de plus, les courbes de thermosensibilité tracées pour diverses intensités d'excitation sont affines, parallèlement à l'axe du paramètre.

La densité superficielle de poudre luminescente est un autre facteur qui intervient faiblement sur le rapport I_{590}/I_{522} précédemment défini : le rayonnement émis par les couches profondes est filtré par les couches plus superficielles et la lumière de plus courte longueur d'onde est plus absorbée. Cependant pour les densités extrêmes étudiées, les variations relatives du paramètre n'excèdent pas 3 % et ici encore les courbes I_{590}/I_{522}-température restent affines ce qui permet l'exploitation du phénomène pour des déterminations de températures.

(*) Séance du 8 juin 1959.

([1]) M. Curie et D. Curie, *Questions actuelles en luminescence cristalline*, éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1956, p. 37-50; J.-P. Leroux et P. Thureau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 924.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur le calcul de la conductivité thermique des structures désordonnées.* Note de M. **Jean Tavernier**, présentée par M. Jean Wyart.

Supposant que l'équilibre statistique des phonons de grande longueur d'onde est imposé par les transitions dues aux termes anharmoniques, nous donnons une étude phénoménologique de la conductivité thermique de réseau des cristaux désordonnés, pour lesquels la résistance thermique sera imposée par les fluctuations de masse. Les résultats obtenus semblent en bon accord avec l'expérience.

1. Introduction. — Nous avions montré dans une Note précédente [1] quelle était la loi de variation de la conductivité thermique de réseau en fonction de la température et en fonction du paramètre de désordre ε défini par

$$\varepsilon = \sum_i p_i \left(\frac{1}{M_i} - \left\langle \frac{1}{M_i} \right\rangle\right)^2 \langle M_i \rangle^2,$$

où P_i est la probabilité de présence de la masse M_i.

C'est en reprenant cette théorie que nous allons montrer quels sont les paramètres déterminants de la conductivité thermique.

La théorie supposait que les processus anharmoniques avec conservation de la quantité de mouvement étaient suffisamment importants pour assurer un équilibre statistique des phonons dans une zone de l'espace réciproque pouvant être plus petite que la première zone de Brillouin. Le nombre d'ondes maximum (k'_m) limitant cette zone était déterminé en écrivant que pour cette valeur du nombre d'ondes, la probabilité de transition des phonons due aux processus anharmoniques était égale à celle due aux fluctuations de masse dans le cristal.

2. Étude phénoménologique de la conductivité thermique. — 1° *Cas des phonons transversaux.* — Nous savons que pour un phonon de nombre d'onde k la probabilité de transition due aux processus anharmoniques est proportionnelle à $kv(T/T_f)$ [2], où v est la vitesse du son; T_f la température de fusion.

Utilisant le résultat [3] suivant lequel les fluctuations de masse imposent une probabilité de transition proportionnelle à $k^4 v V_0 \varepsilon$, où V_0 est le volume occupé par un atome, le nombre d'ondes k'_m sera déterminé par la relation

$$k'^4_m v V_0 \varepsilon \propto k'_m v T T_f^{-1},$$

c'est-à-dire

$$k'_m \propto V_0^{-\frac{1}{3}} \varepsilon^{-\frac{1}{3}} T^{\frac{1}{3}} T_f^{-\frac{1}{3}}.$$

D'autre part, nous savons [4] que la vitesse du son est proportionnelle à la vitesse d'agitation des atomes à la température de fusion. Nous pourrons donc écrire

$$M v^2 \propto T_f,$$

où M est la masse moyenne des atomes.

Pour les températures élevées $[T > (2/3)\theta']$ nous avions montré (1) que la conductivité thermique était de la forme

$$K \propto v V_0^{-1} \varepsilon^{-1} k_m'^{-1}.$$

Tenant compte de la valeur précédemment calculée pour k'_m nous pourrons écrire que la contribution des phonons transversaux à la conductivité thermique est

$$K_t \propto T_f^{\frac{5}{6}} M^{-\frac{7}{6}} \rho^{\frac{2}{3}} \varepsilon^{-\frac{2}{3}} T^{-\frac{1}{3}},$$

où ρ est la masse spécifique du cristal introduite par la relation

$$MV_0^{-1} \propto \rho.$$

2° *Cas des phonons longitudinaux.* — Admettant dans ce cas une loi de probabilité de transition due aux termes anharmoniques pour les phonons de nombre d'onde k, de la forme $k^2 T T_f^{-1}$.

Le nombre d'onde k'_m est donné par

$$k'_m \propto v^{-\frac{1}{2}} V_0^{-\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} T_f^{-\frac{1}{2}}.$$

Donc pour les températures élevées la conductivité thermique variera suivant une loi de la forme

$$K_l \propto T_f^{\frac{5}{4}} M^{-\frac{5}{4}} \rho^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} T^{-\frac{1}{2}}.$$

Pour évaluer la conductivité thermique d'un cristal, il faut tenir compte simultanément des phonons longitudinaux et transversaux qui doit nous conduire à une loi intermédiaire entre celle de K_t et K_l.

Il est à noter que ces lois ne sont valables que pour les cristaux tels que le nombre d'ondes k'_m soit inférieur au nombre d'ondes k_m correspondant à la limite de la première zone de Brillouin.

Remarquons que les processus Umklapp donneraient une loi semblable aux précédentes puiqu'on peut écrire pour ces processus

$$K_u \propto T_f^{\frac{3}{2}} M^{-\frac{7}{6}} \rho^{\frac{2}{3}} T^{-1}.$$

Nous avons calculé pour différents isolants de conductivité thermique connue le coefficient de proportionnalité de nos formules.

Matériaux.	α.	β.	Matériaux.	α.	β.
PbTe.......	$16,7.10^{-6}$	$10\ .10^{-6}$	C (diamant)..	$105\ .10^{-6}$	23.10^{-6}
PbSe.......	14,6 »	7,5 »	InSb.......	29 »	21 »
KBr........	9.1 »	7,4 »	CaF_2.......	7,2 »	26 »
KCl........	27 »	9,9 »	BaF_2.......	8,1 »	37 »
NaCl.......	20,6 »	7 »	$SnMg_2$......	66 »	26 »
SbCd.......	14 »	7,3 »	Ge.........	580 »	194 »
LiF........	13,8 »	4,2 »	Si..........	225 »	62 »
SbZn.......	9,3 »	5,4 »			

où

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= KT_f^{-\frac{5}{6}} M^{\frac{7}{6}} \rho^{-\frac{2}{3}} \varepsilon^{\frac{2}{3}}\\ \beta &= KT_f^{-\frac{5}{4}} M^{\frac{5}{4}} \rho^{-\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\right\}\text{pour}\quad T = 300^\circ\,K.$$

3. Conclusions. — A la suite des résultats précédents, les lois proposées pour expliquer les variations de la conductivité thermique semblent s'accorder avec l'expérience, mais il est à remarquer que les constantes de proportionnalité calculées à partir des résultats expérimentaux semblent caractéristiques des structures cristallines considérées. La contribution des phonons longitudinaux semble prédominante dans le processus de de conduction thermique.

Le fait de trouver une constante α ou β trop élevée dans le cas du germanium et du silicium peut s'expliquer en remarquant que le spectre de ces semi-conducteurs est très différent de la loi adoptée : $\omega = kv$.

Pour ces matériaux $\omega_{\text{réel}}$ devient très vite inférieur à kv, donc la probabilité de transition due aux termes anharmoniques est inférieure à celle utilisée dans les calculs.

Il en résulte que le k'_m réel sera inférieur à celui résultant des calculs précédents, d'où une conductivité thermique $[K \propto (1/k'_m)]$ calculée inférieure à la valeur réelle et, par suite, des rapports α et β trop forts.

D'autre part, il faut noter que ces lois ne s'appliquent qu'aux cristaux tels que le nombre d'ondes k'_m soit inférieur au nombre d'ondes k_m correspondant à la limite de la première zone de Brillouin. Si $k'_m > k_m$ la théorie précédente conduit à une conductivité thermique trop forte. La théorie de Ziman ([5]) serait valable dans ce cas.

De plus, nous avons fait intervenir la température de fusion en écrivant que $Mv^2 \propto T_f$, mais il est bien évident que, si le matériau étudié se décompose à une température T_d inférieure à T_f, c'est la température de décomposition qui devra intervenir dans les formules précédentes.

([1]) J. Tavernier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1179.
([2]) G. Leibfried, *Handbuch der Physik*, Vol. VII Part. 1, 1955, p. 310.
([3]) J. Tavernier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1705.
([4]) C. Zwikker, *Phys. Prop. of Solids Materials*, p. 159.
([5]) Ziman, *Canad. Jour. Phys.*, 34, 1956, p. 1256.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur les grandeurs thermodynamiques d'activation de la réaction de décétolisation du diacétone-alcool.* Note (*) de MM. **Josef Barthel** et **Jacques Émile Dubois**, par M. Francis Perrin.

L'influence du solvant sur les grandeurs thermodynamiques d'activation de la réaction est étudiée pour la réaction de décétolisation. On utilise une « série de solvants » qui permet une discussion quantitative de l'effet de solvant à partir d'un modèle électrostatique de la réaction.

Dans la première partie de cette Note, nous donnerons les valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques d'activation de la décétolisation par catalyse basique du diacétone-alcool :



$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \xrightarrow{OH^-} 2CH_3COCH_3$$

Elles ont été obtenues par une étude cinétique effectuée à plusieurs températures et pour une série de solvants constitués par le système binaire « eau-dioxanne ». Ces valeurs expérimentales seront comparées dans la deuxième partie, à celles obtenues par une étude théorique basée sur un modèle électrostatique.

On sait que la théorie des vitesses absolues permet d'exprimer la constante de vitesse k d'une réaction par

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}}, \quad (1)$$

où $\Delta G^{\neq}$ représente la variation d'enthalpie libre de la réaction et où k dans l'expression kT et h sont respectivement les constantes de Boltzmann et Planck. Pour raison de simplification, le coefficient de transmission est supprimé. A partir des valeurs k_1 et k_2 de la constante de vitesse de décétolisation à deux températures différentes, on peut évaluer l'enthalpie $\Delta H^{\neq}$ et l'entropie $\Delta S^{\neq}$ d'activation

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}. \quad (2)$$

Les valeurs de k_t et celles de $\Delta H^{\neq}$ et de $\Delta S^{\neq}$ obtenues à partir de ces dernières sont réunies dans le tableau I.

TABLEAU I.

Dioxanne (% poids).	k_{15} (mol/l/mn).	k_{25} (mol/l/mn).	k_{35} (mol/l/mn).	$\Delta H^{\neq}_{mes}$ (kcal/mol).	$\Delta S^{\neq}_{mes}$ (cal/mol/degré).
0	0,082	0,224	0,567	16,44	—6,4
10,35	0,093	0,247	0,626	16,40	—6,3
21,03	0,105	0,284	0,697	16,26	—6,5
31,37	0,121	0,321	0,794	16,08	—6,9
41,67	0,149	0,390	0,964	15,94	—7,0

Les valeurs maximales des erreurs commises sont respectivement de 300 cal.mol^{-1} sur $\Delta H^{\neq}$ et de 1,0 cal.mol^{-1} degré$^{-1}$ sur $\Delta S^{\neq}$ pour une erreur relative $\Delta k/k = 0{,}008$.

Le modèle électrostatique de la réaction déjà envisagé [1] et qui a été justifié par la corrélation des données cinétiques calculées théoriquement et trouvées expérimentalement, peut en fait permettre le calcul des données thermodynamiques. Cependant il n'est pas besoin ici d'un modèle aussi détaillé, ceci en raison des limites d'erreurs relatives aux grandeurs expérimentales $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ que nous voulons comparer à leurs valeurs déduites théoriquement.

Nous supposons donc que le complexe de transition de la réaction est réalisé par la localisation de l'ion OH^- représentée par une charge ponctuelle au point (r_0, ϑ_0) situé au voisinage du dipôle m qui représente la molécule de diacétone-alcool. Le solvant joue le rôle d'un diélectrique homogène de constante diélectrique D.

A partir de (1) on obtient $\ln k - \ln(kT/h) = \Delta G^{\neq}/RT$.

Nous choisissons un solvant de la série, l'eau pure, comme solvant de référence (indice 0) afin d'utiliser pour les autres solvants la relation déjà démontrée [2]

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{1}{kT}[E_0(r_0, \vartheta_0) - E(r_0, \vartheta_0)].$$

A partir de ces équations, on trouve :

$$\Delta G^{\neq} = RT\left(\ln\frac{kT}{h} - \ln k_0\right) - N[E_0(r_0, \vartheta_0) - E(r_0, \vartheta_0)].$$

On peut identifier ΔG^{el} avec $NE(r_0, \vartheta_0)$, grandeurs molaires déduites à partir de $E(r_0, \vartheta_0)$ qui est l'énergie électrique liée à la constitution d'un complexe de transition. On a alors :

$$(3)\qquad \Delta G^{\neq} = RT\left(\ln\frac{kT}{h} - \ln k_0\right) - (\Delta G_0^{el} - \Delta G^{el}) = \Delta G_0^{\neq} - (\Delta G_0^{el} - \Delta G^{el}).$$

Par ailleurs l'image du complexe intermédiaire de la réaction précisée ici permet, en négligeant le champ de réaction, de calculer directement ΔG^{el}.

On a

$$(4)\qquad \Delta G^{el} = -Nme\frac{\cos\vartheta_0}{r_0^2}\,\frac{3}{2D+1},$$

ce qui conduit à

$$(5)\qquad \Delta S^{el} = \left(\frac{\partial \Delta G^{el}}{\partial T}\right)_p = +Nme\frac{\cos\vartheta_0}{r_0^2}\,\frac{6}{(2D+1)^2}\,\frac{\partial D}{\partial T},$$

$$(6)\qquad \Delta H^{el} = \Delta G^{el} + T\,\Delta S^{el} = -Nme\frac{\cos\vartheta_0}{r_0^2}\,\frac{3}{2D+1}\left[1 - \frac{2T}{2D+1}\right]\frac{\partial D}{\partial T}.$$

Avec les grandeurs ΔS^{el} et ΔH^{el} obtenues sous la forme (5) et (6), on peut déterminer les grandeurs

$$\Delta H^{\neq}_{calc} = \Delta H^{\neq}_0 - (\Delta H^{el}_0 - \Delta H^{el}),$$
$$\Delta S^{\neq}_{calc} = \Delta S^{\neq}_0 - (\Delta S^{el}_0 - \Delta S^{el}).$$

La valeur de $me(\cos\Sigma_0/r_0^2) = 1{,}106.10^{-12}$ qui y figure est accessible par la représentation $\ln k = f[1/(2D + n^4)]$ [1]. $\partial D/\partial T$ est directement mesurable. Les valeurs $\Delta H^{\neq}_{calc}$ et $\Delta S^{\neq}_{calc}$ sont données dans le tableau II avec les valeurs expérimentales correspondantes.

TABLEAU II.

Dioxanne (% poids).	D_{25}.	$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{t=25°}$.	$\Delta H^{\neq}$ calc.	$\Delta H^{\neq}$ mes.	$\Delta S^{\neq}$ calc.	$\Delta S^{\neq}$ mes.
0	78,5	−0,36	16,44	16,44	−6,3	−6,4
10,35	69,3	−0,34	16,31	16,40	−6,6	−6,3
21,03	59,7	−0,30	16,04	16,26	−6,9	−6,5
31,37	50,8	−0,26	15,98	16,08	−7,2	−6,9
41,67	41,7	−0,22	15,70	15,94	−7,6	−7,0

Dans la limite des erreurs calculées, on trouve que

$$\Delta H^{\neq}_{calc} = \Delta H^{\neq}_{mes} \quad \text{et} \quad \Delta S^{\neq}_{calc} = \Delta S^{\neq}_{mes}.$$

La concordance des valeurs thermodynamiques théoriques et expérimentales confirme l'ensemble des hypothèses formulées pour interpréter le mécanisme de la réaction de décétolisation du diacétone-alcool par catalyse basique. Ainsi ces résultats justifient le modèle du complexe de transition et montrent que pour cette réaction, et dans les conditions précisées, on peut rendre compte de l'effet de solvant en le représentant, dans les équations, par sa constante diélectrique.

Remarque. — La discussion des grandeurs thermodynamiques exposée dans cette Note présente surtout un intérêt théorique. On a vu que, du point de vue pratique, la détermination des grandeurs $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ exige un travail expérimental d'autant plus important que la discussion finale porte sur de faibles variations. C'est pourquoi, à notre avis, l'étude par cette méthode des grandeurs thermodynamiques peut être remplacée avantageusement par la discussion directe des constantes de vitesse, dont les relations avec le modèle de la réaction ont été établies dans les Notes antérieures.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(1) J. BARTHEL et J. E. DUBOIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1649.
(2) J. E. DUBOIS et J. BARTHEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1531.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Susceptibilités magnétiques du graphite et des carbones graphitisés. Influence du champ magnétique.* Note de Mme **Nicole Lumbroso-Bader** et M. **André Marchand**, présentée par M. Paul Pascal.

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte du diamagnétisme des carbones à structure graphitique. Certains d'entre eux laissent prévoir une variation, en fonction du champ H, de la susceptibilité, $\chi_\perp$, perpendiculaire au plan graphitique. Les plus simples sont des modèles bidimensionnels où l'énergie des électrons π est reliée au vecteur impulsion $\vec{P}$ par une expression de la forme [1]

$$E = A\,|P|^n \quad \text{ou} \quad E = \pm A\,|P|^n \quad (A = \text{Cte}).$$

Un tel modèle conduit à une expression de la susceptibilité proportionnelle à $H^{(n/2)-1}$ (pour $E = A\,|P|^n$) ou à H^{n-1} (pour $E = \pm A\,|P|^n$). Il était donc important, pour pouvoir préciser la loi de variation de l'énergie, d'entreprendre une série de mesures destinées à mettre éventuellement en évidence une variation de la susceptibilité en fonction du champ magnétique.

D'autre part, l'étude expérimentale la plus récente, utilisée pour la comparaison avec les résultats théoriques, est celle de Ganguli et Krishnan [2]. Cette étude date de 1939 et certains de ses résultats semblent difficilement interprétables théoriquement : en particulier la susceptibilité $\chi_{\parallel}$ dans le plan graphitique présente une variation surprenante en fonction de la température et sa valeur même, à la température ordinaire ($-0{,}5.10^{-6}$), est nettement différente de celle que nous avons déterminée dans une étude préliminaire ($-0{,}25.10^{-6}$). Il nous a donc semblé intéressant de reprendre une étude d'ensemble des susceptibilités du graphite, dont les résultats feront l'objet de publications ultérieures.

Dans cette première Note, nous examinerons seulement le comportement, en fonction du champ, de la susceptibilité de matériaux fortement graphitisés, à savoir :

I. des noirs de carbone et des cokes :
   « P 33 » traité à 2 400°C (manufacturé par G. L. Cabot Inc., Cambridge, U. S. A.);
   Coke « Texas-Lockport » traité à 2 100°C (coke de Pennsylvanie, U. S. A.);

II. des cristaux de graphite (monocristaux naturels et artificiels, prêtés par M. D. E. Soule, de la National Carbon Co).

Étude des noirs de carbone et des cokes. — La susceptibilité moyenne de ces produits a été mesurée par la méthode de Faraday, au moyen d'une

balance du type Weiss-Foëx-Forrer [3]. On a mesuré pour deux valeurs du champ, 7 000 et 12 500 gauss (au-dessous de 7 000 gauss la précision devient insuffisante), les forces s'exerçant sur chaque échantillon. La précision sur le rapport de ces forces est de 0,5 %. Les résultats des mesures effectuées dans les mêmes conditions sur les échantillons de noirs de carbone, de coke et d'une substance de référence (solution de $NiCl_2$) sont résumés dans le tableau I.

Il n'apparaît pas de variations significatives de la susceptibilité de ces composés avec le champ.

TABLEAU I.

Substance.		Rapport des forces mesurées pour les valeurs 7 000 et 12 500 g de H.	Écart en % avec la valeur moyenne obtenue pour $NiCl_2$.
$NiCl_2$ (moyenne de cinq échantillons)...		0,4497 ± 0,55 %	
P 33	échantillon 1............	0,4521	+0,53
	» 2............	0,4527	+0,67
		0,4516	+0,43
	» 3............	0,4513	+0,36
Coke T. L.	échantillon 1............	0,4560	+1,4
	» 2............	0,4518	+0,47
	» 3............	0,4612	+2,6
		0,4461	−0,79
	» 4............	0,4536	+0,87

Étude des monocristaux de graphite. — Nous avons effectué, à l'aide d'un appareil déjà décrit [4], des mesures de l'anisotropie ($\chi_\perp - \chi_\parallel$) du graphite en utilisant la méthode de Krishnan [5]. Dans cette méthode le cristal est suspendu à un fil de quartz et l'on mesure l'angle de torsion du fil correspondant à la valeur maximale du couple dû à l'anisotropie. Cet angle α est proportionnel à l'anisotropie $\Delta\chi$ du cristal, à sa masse et au carré du champ. Nous avons utilisé parallèlement deux fils de suspension, l'un portant un cristal de graphite suspendu avec un axe de susceptibilité $\chi_\parallel$ vertical, l'autre portant un cristal de dibenzyle, suspendu par l'axe *b*. Nous avons comparé, pour le graphite et pour le dibenzyle, les rapports des valeurs de α correspondant à deux valeurs du champ.

Nous avons constaté, sur plusieurs fils et plusieurs cristaux de dibenzyle, que la précision avec laquelle on pouvait déterminer le rapport des valeurs de α correspondant à deux valeurs du champ était supérieure à 3/1 000e, l'erreur sur chaque mesure d'anisotropie étant par ailleurs toujours inférieure à 1/1 000e.

Les champs utilisés s'échelonnaient entre 3 200 et 12 500 gauss. Le tableau II rassemble les résultats des mesures qui ont porté sur cinq cristaux de graphite. Ces résultats montrent avec une excellente précision l'invariance de l'anisotropie du graphite avec le champ.

TABLEAU II.

Valeur approximative du champ (gauss).	Rapport des valeurs de α correspondant aux deux valeurs du champ. Graphite.	Dibenzyle.	Différence entre les résultats.
12 450 / 10 900	1,303	1,301	+ 2/1 000
11 400 / 9 000	1,603	1,604	− 1/1 000
10 900 / 9 000	1,464	1,469	−3,3/1 000
9 000 / 6 650	1,823	1,828	− 3/1 000
9 000 / 6 650	1,830	1,824	+3,3/1 000
9 000 / 4 500	3,962	3,948	+3,5/1 000
4 500 / 3 200	1,915	1,916	−0,5/1 000

Cette étude nous permet de conclure que la susceptibilité des matériaux fortement graphitisés ne varie certainement pas de plus de 0,5 % pour des champs variant du simple au double, ce qui indique, par exemple, que pour un modèle où $E = \pm A|P|^n$, n ne diffère pas de 1 de plus de 0,01.

Quant au graphite, la susceptibilité ne variant pas de plus de 0,3 % pour des champs variant dans un rapport de 1 à 4, la valeur de n ne diffère pas de 1 de plus de 0,002 pour le modèle envisagé.

On peut donc conclure que, pour les composés fortement graphitisés, le seul modèle du type $E = \pm A|P|^n$ qui convienne correspond à $n = 1$.

(1) A. MARCHAND et N. LUMBROSO, Communication à la 4e conférence sur le carbone, Buffalo, juin 1959.

(2) K. S. KRISHNAN et N. GANGULI, *Z. Krist.*, A, 100, 1939, p. 530.

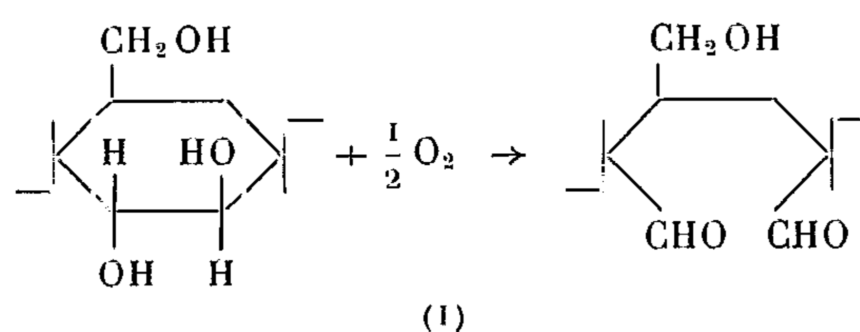
(3) A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 470.

(4) N. LUMBROSO, *Thèse*, Paris, 1955; *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 687.

(5) K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE, *Trans. Roy. Soc.*, A, 234, 1935, p. 265.

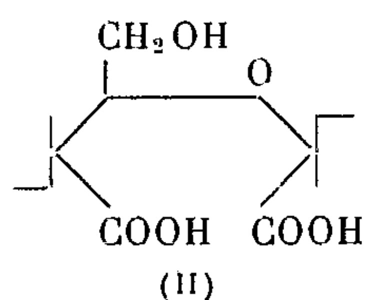
RADIOCHIMIE. — *Dosage radiochimique des fonctions carboxyles des celluloses oxydées.* Note (*) de MM. **Paul Rochas**, **Paul Bussière** et **Louis Gavet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le dosage des groupements carboxyles dans les produits d'oxydation de la cellulose a déjà fait l'objet de nombreuses études ([1]). Les différents chercheurs ont utilisé pour la mise au point des méthodes de dosage une oxycellulose obtenue par action de l'acide periodique, ce réactif donnant lieu à la réaction ci-après, avec un rendement supposé voisin de 100 %.



(I)

Les échantillons traités à l'acide periodique sont ensuite soumis à une suroxydation des groupements aldéhydiques par le chlorite de sodium. On admet que le matériau ainsi obtenu renferme des fonctions carboxyles en position 2 et 3 :



(II)

Les méthodes de dosage actuellement connues nécessitent des conditions expérimentales précises, et les résultats ne sont pas toujours indépendants des caractéristiques physiques du matériau éprouvé. Ces méthodes présentent, en outre, l'inconvénient de nécessiter des quantités de matières de l'ordre du gramme, et même plus importantes s'il s'agit d'échantillons faiblement oxydés.

La fixation d'un cation radioactif permet d'établir un mode opératoire de dosage simple et précis, pour autant qu'on puisse réaliser la détermination de la quantité de cation fixée par comptage direct sur l'échantillon. P. Valls, A. M. Venet et J. Pouradier ([2]) ont réalisé un tel travail à l'aide du ^{134}Ce, mais les propriétés chimiques de l'élément, l'autoabsorption du rayonnement β utilisé et la quantité de cellulose nécessaire limitent l'application pratique de cette méthode analytique.

Nous avons repris cette méthode en employant le cobalt 60, émetteur d'un rayonnement γ, ne donnant pas lieu à une autoabsorption notable. Les échantillons sont des pastilles d'environ 40 mg découpées à l'emporte-pièce dans un tissu constitué de fils de rayonne viscose partiellement oxydés

à l'état d'oxycellulose carboxylique comme indiqué précédemment par traitement à l'acide periodique puis au chlorite de soude.

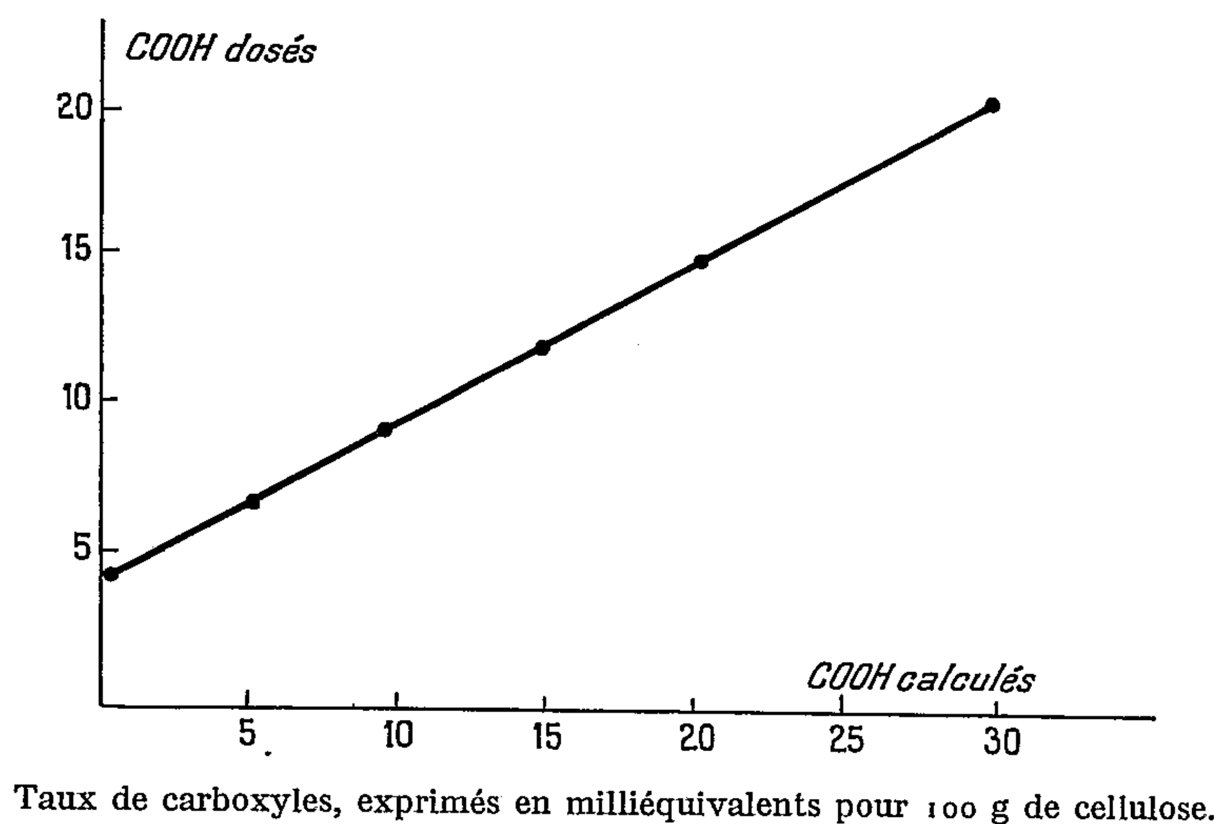
Les échantillons sont traités pendant 18 h dans une solution de nitrate de cobalt de pH 7, renfermant 60 mg Co par centimètre cube, contenant 1 à 1,15 μC de ^{60}Co par centimètre cube. Après rinçage à l'eau distillée (de pH 6) ils sont séchés et placés au plus près d'un compteur de Geiger-Müller, un écran interposé éliminant le rayonnement β. On compte alors l'activité γ du cobalt fixé. On a vérifié que des rinçages prolongés ne diminuent pas cette activité, qui correspond donc bien à la fixation chimique du cation. On a vérifié également que le temps de contact de 18 h avec la solution saline permet d'atteindre l'équilibre de fixation du cation Co^{++}.

En mesurant dans les mêmes conditions l'activité d'une quantité connue de cobalt marqué, on détermine celle qui est retenue par l'oxycellulose. On constate que cette rétention est maximum, en fonction de la concentration de la solution de cobalt, pour la valeur que nous avons indiquée ci-avant, soit 60 mg Co par centimètre cube.

On a constaté que la fixation du cobalt varie peu en fonction du pH de la solution : aucune différence sensible n'apparaît quand le pH passe de 7 à 3,5 et il faut descendre à pH 1 pour que la fixation du cobalt soit deux fois plus faible. Les résultats sont reproductibles dans les limites de la précision statistique des comptages, soit dans notre cas à 1 % près.

Dès lors, en admettant que la réaction est quantitative et qu'un ion Co^{++} se fixe sur deux carboxyles, on peut considérer qu'on dose, avec la même précision, le nombre de ces groupements dans la matière cellulosique oxydée.

Nous reproduisons, ci-après, la courbe des taux de carboxyles dosés, en fonction des taux de carboxyles calculés à partir de la consommation de l'acide periodique; on constate que les points se placent sur une droite.



Taux de carboxyles, exprimés en milliéquivalents pour 100 g de cellulose.

Ce graphique montre que la cellulose initiale — rayonne viscose — non traitée par l'acide periodique, mais traitée par le chlorite de soude,

renferme un certain nombre de fonctions carboxyles. Pour les échantillons oxydés, les dosages indiquent environ deux fois moins de COOH, que prévu selon la consommation de l'agent oxydant destiné à les créer.

Afin de vérifier la méthode de dosage radiochimique, les mêmes échantillons de celluloses oxydées ont été soumis à une analyse chimique pondérale par l'acétate d'uranyle (3). La quantité d'ions UO_2^{++} fixés par les échantillons a été trouvée deux fois plus forte que celle des ions Co^{++}. On peut penser qu'un ion UO_2^{++} ne sature qu'une seule fonction acide en raison de sa structure alors qu'un ion Co^{++} apparaît capable de saturer deux COOH. Des expériences actuellement en cours utilisant un cation radioactif monovalent. l'argent 110, doivent permettre de compléter ces résultats.

En résumé, nous proposons une méthode simple de semi-microdosage des groupements carboxyles des celluloses oxydées, basée sur l'emploi du ^{60}Co, conduisant à des résultats reproductibles et nécessitant la mise en œuvre de faibles quantités de celluloses oxydées.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) G. F. DAVIDSON et T. P. NEVELL, *J. Text. Inst.*, 39, 1948, p. 118 T; K. WILSON, *Svensk Papperstidn*, 51, 1948, p. 45; REBECK et BECK, *Das Papier*, 12, 1958, p. 201; FLEURY et SCHNEIDER, *Bull. Inst. Text. Fr.*, 75, 1958, p. 43; H. SOBUE et M. OKUBO, *Tappi*, 39, nº 6, 1956, p. 415-417; O. ANT. WUORINEN, *Paperi Ja. Puu*, 33, nos 2, 4 *a* et 5, 1951; A. PARISOT et J. CYROT, *Ann. Sc. Text. Belges*, 4, 1955, p. 184.

(2) P. VALLS, A. M. VENET et J. POURADIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. C 106.

(3) J. FARRAR, S. N. NEALE et G. R. WILLIAMSON, *Nature*, 168, 1951, p. 566.

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibre du système binaire : oxychlorure de phosphore, pentachlorure d'antimoine*. Note (*) de Mme **Geneviève Leman** et M. **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse thermique des mélanges d'oxychlorure de phosphore et de pentachlorure d'antimoine met en évidence l'existence des composés $POCl_3$, $SbCl_5$, à fusion congruente et $POCl_3$, $2SbCl_5$, à fusion non congruente.

L'étude conductimétrique du mélange d'oxychlorure de phosphore et de pentachlorure d'antimoine, faite par Gutmann [1], met en évidence la formation du composé $POCl_3$, $SbCl_5$. Nous nous sommes proposés de faire une analyse thermique du système binaire $POCl_3$-$SbCl_5$, de façon à pouvoir en tracer le diagramme d'équilibre.

Des quantités connues des deux constituants sont introduites dans un tube laboratoire traversé par un courant d'air sec et monté dans un manchon; l'ensemble est placé dans un thermostat réglé approximativement à une vingtaine de degrés au-dessous ou au-dessus du point de fusion. Un vide plus ou moins poussé à l'intérieur du manchon permet de varier la vitesse de refroidissement. Les températures sont mesurées au moyen d'un couple cuivre-constantan.

Les fortes surfusions observées lors du refroidissement des différents mélanges ne permettent pas de déterminer avec précision les températures de cristallisation. La difficulté est tournée par l'étude des courbes de réchauffement en fonction du temps; la température de disparition du dernier cristal indique le point de fusion du mélange.

Les résultats obtenus sont reportés sur un diagramme : en abscisses les pourcentages en $SbCl_5$, en ordonnées les températures.

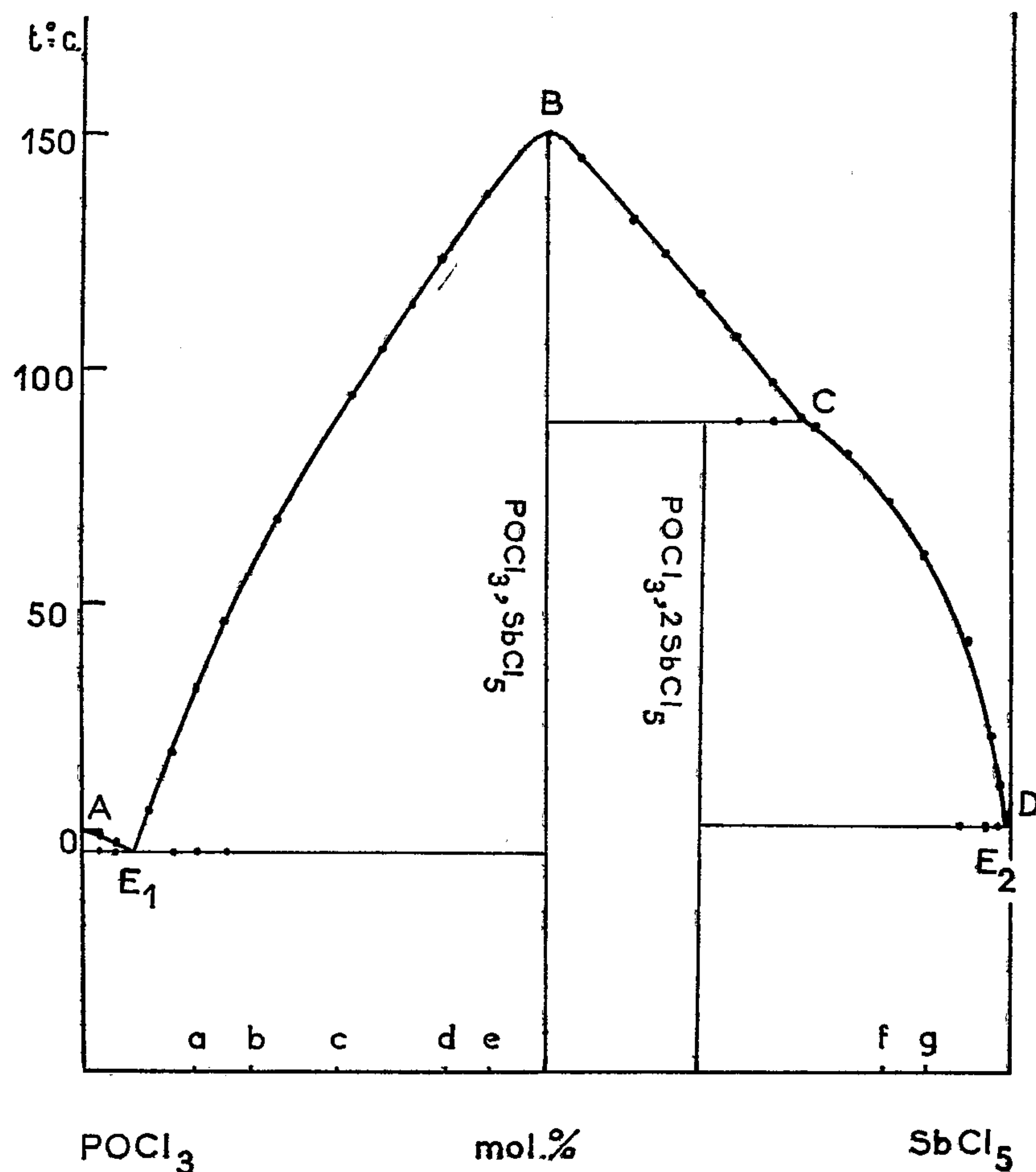
Ce diagramme montre l'existence de deux eutectiques E_1 et E_2, du composé $POCl_3$, $SbCl_5$, à fusion congruente et du composé $POCl_3$, $2SbCl_5$, à fusion non congruente.

— Pour des mélanges correspondants à la branche AE_1 du diagramme, on observe d'abord la fusion de l'eutectique à $-3^o,4$, puis un équilibre entre la phase liquide et $POCl_3$ solide, celui-ci disparaissant progressivement, et finalement le réchauffement du mélange fondu. La composition de l'eutectique correspond à 6,12 % moles de $SbCl_5$.

— Pour la branche E_1B, les courbes d'analyse thermique ont la même allure; mais après fusion de l'eutectique, la phase solide en équilibre avec le liquide est ici le composé $POCl_3$, $SbCl_5$. L'analyse chimique de la phase solide obtenue à partir des différents mélanges *a*, *b*, *c*, *d*, *e* confirme qu'il s'agit bien de ce composé 1-1.

— Pour les points correspondants à la branche BC, les courbes de fusion présentent un aspect différent : une première cassure se produit à 88°,5, température du point de transition C, puis il y a équilibre entre la phase liquide et $POCl_3$, $SbCl_5$ solide, la deuxième cassure correspondant à la disparition du solide.

— Le long de la branche CE_2, les courbes reprennent la même allure que le long de la branche E_1B : la fusion de l'eutectique a lieu ici à 1°, pour une composition de 99,65 % de $SbCl_5$. Des analyses faites sur la phase solide obtenue à partir des mélanges *f* et *g* montre qu'il s'agit du composé $POCl_3$, $2SbCl_5$. Celui-ci est d'ailleurs très peu stable, même à température



ordinaire : par dessiccation sous vide il évolue progressivement pour aboutir finalement à $POCl_3$, $SbCl_5$; il semble donc qu'il s'agirait d'un solvate ($POCl_3$, $SbCl_5$), $SbCl_5$ qui perdait progressivement $SbCl_5$ jusqu'à l'obtention du composé 1-1.

En conclusion, le diagramme indique l'existence de deux composés définis : $POCl_3$, $SbCl_5$ à fusion congruente à 150° et $POCl_3$, $2SbCl_5$ à fusion non congruente, se transformant en composé 1-1 au-dessus de 88°,5. Le pentachlorure d'antimoine, contrairement aux autres chlorures déjà étudiés, semble être le seul à former un composé 1-2, d'ailleurs peu stable dès la température ordinaire, pour aboutir, par perte de $SbCl_5$, au composé 1-1.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) GUTMANN, *Z. Anorg. Chem.*, 269, 1952, p. 279.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréoisomérie des nitriles α.β-éthyléniques.* Note (*) de M. **René Heilmann** et Mme **Jane-Marie Bonnier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont essayé de déterminer le type d'isomérie des nitriles de la forme $R—CH=C\langle^{CN}_{R'}$. L'isomère de point d'ébullition le plus bas est l'isomère cis, l'autre isomère est de forme trans.

Au cours d'une étude sur les propriétés spectrophotométriques des nitriles éthyléniques substitués, nous avons préparé des nitriles de structures diverses ([1]). Pour un certain nombre, du type $R'—CH=C(R)—CN$, nous avons séparé par distillation analytique les différentes formes stériques.

La structure linéaire du groupe nitrile d'une part, et les propriétés ultraviolettes des deux isomères stériques d'autre part (maximum d'absorption situé à la même longueur d'onde, et coefficient d'absorption moléculaire du même ordre de grandeur) laissent supposer que l'on a affaire à une isomérie cis-trans, et non à une isomérie s.cis-s.trans.

Pour distinguer la forme cis de la forme trans, il faut faire appel aux vibrations de déformation hors du plan des atomes d'hydrogène lié à une double liaison $\delta(CH=)$, situées entre 800 et 840 cm^{-1}. L'interprétation de cette vibration est délicate; la déformation montre en général des variations selon la nature des substituants.

Les nitriles de cette structure les plus connus, sont ceux qui correspondent aux deux formes stériques de l'acide α-méthyl-crotonique : les nitriles angélique et tiglique. La forme généralement admise est une structure cis pour le nitrile angélique — forme (*a*), et une structure trans pour la forme tiglique — forme (*b*) ([2]).

Résultats relatifs aux nitriles angélique et tiglique

		(*a*)	(*b*)
		$H—C—CH_3$ ‖ $CH_3—C—CN$	$CH_3—C—H$ ‖ $CH_3—C—CN$
		n_D^{20} 1,4224	n_D^{20} 1,4334
		$\dot{E}_{90}$ 57°,2	$\dot{E}_{90}$ 73°
Ultraviolet		λ_{max} 208 mμ	λ_{max} 208 mμ
		E_{max} 10 000	E_{max} 10 400
Infrarouge		$\nu(C\equiv N)$ 2 227 cm^{-1}	$\nu(C\equiv N)$ 2 222 cm^{-1}
		$\nu(C=C)$ 1 650 »	$\nu(C=C)$ 1 646 »
		$\delta(CH=)$ 840 »	$\delta(CH=)$ 834 »

On constate que la forme cis possède des fréquences de *vibration* de

valence C≡N et C=C plus élevées que la forme trans correspondante. De même, la vibration de *déformation* hors du plan δ(CH=) de la forme angélique cis, est située à une fréquence plus grande que celle de la forme tiglique trans.

Les résultats relatifs aux fréquences de *déformation* hors du plan δ(CH=) des nitriles de cette structure sont les suivants :

Formules.	δ(CH=) (cm⁻¹).
$CH_3-CH=C(CH_3)-CN$	840 ; 834
$CH_3-CH=C(C_2H_5)-CN$	845 ; 840
$C_2H_5-CH=C(C_3H_7)-CN$	793 ; 785
$C_2H_5-CH=C(CH_3)-CN$	805 ; 790
$C_5H_{11}-CH=C(CH_3)-CN$	786 ; 780
$(C_2H_5)(CH_3)C=CH-CN$	803 ; 816
$(C_2H_5)_2C=CH-CN$	828
$(C_3H_7)_2C=CH-CN$	830
$(C_3H_7)(CH_3)C=CH-CN$	832 ; 830
$(C_6H_{13})(CH_3)C=CH-CN$	861 ; 781
$(CH_3)_2CH-CH=C(CH_3)-CN$	854 ; 848

Pour chaque couple d'isomères stériques, nous donnons deux valeurs : la première correspond dans chaque cas à l'isomère de point d'ébullition le plus bas, la deuxième à l'isomère de point d'ébullition le plus élevé. La fréquence δ(CH=) hors du plan est plus élevée pour l'isomère de point d'ébullition le plus bas. Il en est de même pour les fréquences ν(C≡N) et ν(C=C) ([3]).

Pour les nitriles de la forme $R_2C=CH-CN$, où les deux radicaux R sont identiques, une seule valeur de δ(CH=) est donnée, correspondant à l'unique forme stérique possible.

Par analogie avec le cas du nitrile angélique, nous avons attribué à l'isomère de point d'ébullition le plus bas une structure cis. Pour l'autre isomère nous avons admis pour lui la forme trans comme pour le nitrile tiglique.

(*) Séance du 8 juin 1959.

([1]) R. Heilmann et J. M. Bonnier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2495.

([2]) Pfeifferz, *Physyk. chem.*, 48, 1904, p. 40.

([3]) R. Heilmann et J. M. Bonnier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2595.

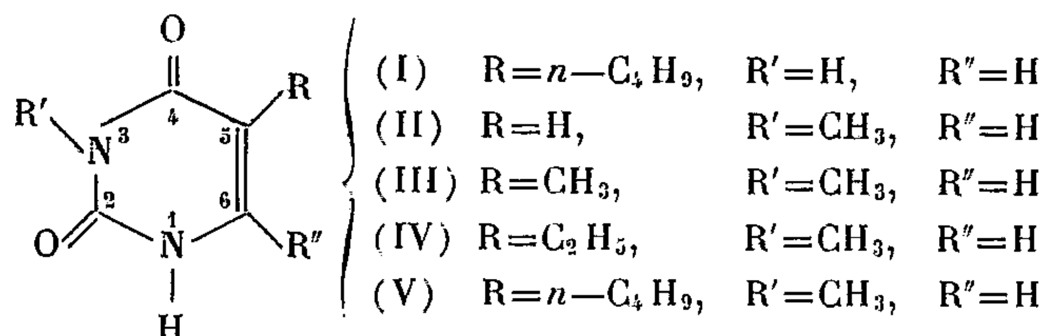
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de quelques alcoyluraciles et de leurs glucosides.* Note (*) de MM. **Ariel Guyot**, **Jean Chopin** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le procédé préconisé dans une Note antérieure pour la synthèse de la thymine par décarboxylation de l'acide orotique correspondant (1) peut être généralisé à l'obtention de plusieurs analogues structuraux de l'uracile. La condensation de l'acétobromoglucose sur le sel mercurique de tels uraciles aboutit après désacétylation, aux glucosides correspondants, avec de bons rendements.

Dans le cadre d'une étude de l'action mutagène ou antimitotique d'analogues structuraux des pyrimidines nucléiques, nous avons pu étendre à la préparation d'autres dérivés alcoylés de l'uracile, la méthode qui nous avait antérieurement permis (1) de synthétiser la thymine.

Nous avons ainsi obtenu par décarboxylation des acides orotiques correspondants (R″ = COOH) les uraciles mentionnés dans le tableau ci-dessous :

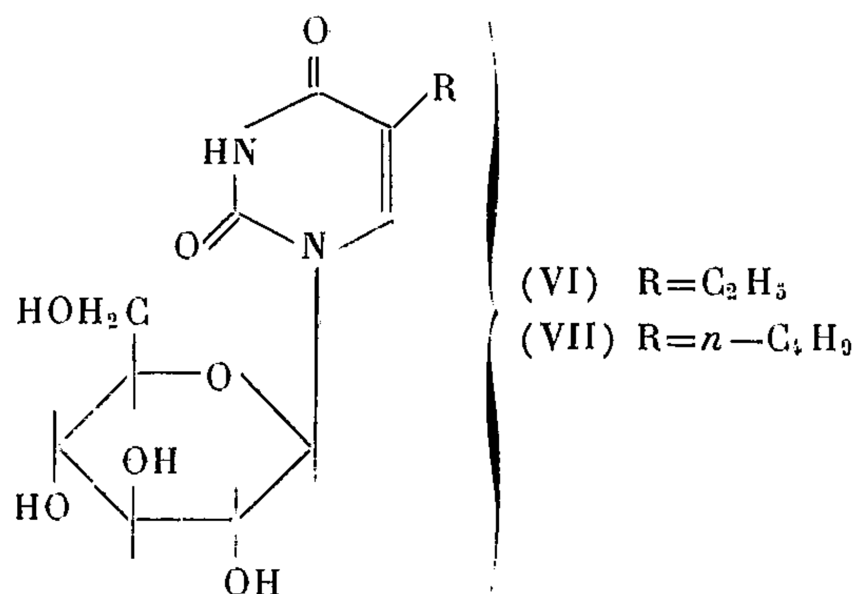
Uracile.	F (cap. corr.) (°C).	Analyse. C (%). Calculé.	Analyse. C (%). Trouvé.	Analyse. H (%). Calculé.	Analyse. H (%). Trouvé.
n-butyl-5-uracile (I)	300	57,13	57,34	7,19	7,35
N_3 méthyl-uracile (II)	210	47,62	47,43	4,80	5,16
N_3 méthylthymine (III)	207	51,42	51,50	5,75	5,75
N_3 méthyléthyl-5 uracile (IV)	147	54,53	54,57	6,54	6,52
N_3 méthylbutyl-5 uracile (V)	65	59,32	59,47	7,74	7,85



L'utilisation des sels métalliques de purines pour la synthèse des glucosides correspondants remonte à 1914, lorsque Fischer et Helferich (2) préparèrent le glucoside de la théophylline par condensation du sel d'argent de la base avec l'acétobromoglucose dans le xylène anhydre. Toutefois, dans le cas des bases pyrimidiniques, les sels d'argent donnant de mauvais rendements, Levene et Sobotka (3) d'une part, Hilbert et Johnson (4) d'autre part, utilisèrent les sels alcalins, sans obtenir cependant des résultats satisfaisants.

En 1956, à la suite de l'observation de Davoll et Lowy (5) que les sels mercuriques des purines donnaient un rendement nettement meilleur que les sels d'argent, Fox et Yung (6) utilisèrent avec succès le sel de dithyminemercure (7) pour la préparation de nucléosides de la thymine.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation des glucosides de l'éthyl-5 (VI) et du butyl-5-uracile (VII)



L'action du sel mercurique de l'alcoyl uracile sur l'acétobromoglucose dans le toluène au reflux donne avec de bons rendements le tétraacétyl-glucoside, dont la désacétylation dans le méthanol anhydre saturé de gaz chlorhydrique conduit avec un rendement presque quantitatif au $N_1\beta D$ glucopyranosyl alcoyl-5-uracile correspondant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Sels mercuriques des alcoyl-5-uraciles.* — L'uracile dissous dans l'équivalent moléculaire de soude à 10 % chaude est traité par une solution chaude de chlorure mercurique en quantité théorique; un abondant précipité blanc apparaît aussitôt qui, après refroidissement, est lavé à l'eau jusqu'à élimination d'ion halogène, à l'alcool, à l'éther et séché.

Di-(éthyl-5-uracile) mercure : Rdt 96 %; N %, calculé 11,7; trouvé 11,8.

Di-(*n*-butyl-5-uracile) mercure : Rdt 75 %; N %, calculé 10,7; trouvé 10,7.

Tétraacétylglucosides des alcoyluraciles. — 2,4 g de di-(alcoyluracile) mercure dans 75 ml de toluène anhydre, sont séchés par distillation azéotropique de 25 ml environ, et additionnés de 4,1 g d'acétobromoglucose. Le mélange agité est mis à reflux pendant 2 h; la solution trouble est alors filtrée à chaud et la liqueur refroidie additionnée du même volume d'éther de pétrole; le précipité est séparé par décantation, dissous dans le chloroforme et filtré.

Le filtrat, lavé avec une solution de KI à 30 %, puis à l'eau, est séché sur sulfate de soude anhydre; l'élimination du solvant sous vide au bain-marie ($t < 50°$) laisse une huile brune incristallisable malgré purifications successives par chromatographie sur célite.

Tétraacétylglucoside de l'éthyl-5-uracile : 4,1 g (76 %); R_f 0,76.

Tétraacétylglucoside du butyl-5-uracile : 5,1 g (89 %); $[\alpha]_j^{20}$ — 17°,1 (CH_3OH); R_f 0,92.

Chromatographies sur papier Whatman n° 1; révélation par $KMnO_4$ 0,2 %.

Glucosides des alcoyluraciles. — La solution du glucoside acétylé dans du méthanol anhydre est saturée à froid de gaz chorhydrique, puis laissée à température ambiante pendant 48 h. Le solvant est alors éliminé sous vide au bain-marie ($t < 50°$), on ajoute et évapore sous vide par deux fois 30 ml de méthanol pour mieux éliminer HCl.

Après passage sur colonne de célite avec le butanol saturé d'eau comme éluant et l'eau saturée de butanol comme phase stationnaire, on obtient un glucoside ne donnant plus qu'une seule tache par chromatographie sur papier.

Le solvant est évaporé, on triture deux fois avec de l'éther anhydre et obtient un précipité floconneux blanc qui est de nouveau lavé à l'éther, puis au chloroforme à ébullition et séché pendant 48 h sur P_2O_5 à 50°C.

Glucoside de l'éthyl-5-uracile (VI) F 126° (corr.); $[\alpha]_J^{16}$ — 23°,3 (CH_3OH); $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ 264 mμ (ε = 8947); analyse : $C_{12}H_{18}O_7N_2$, calculé %, C 47,68; H 6,0; trouvé %, C 47,84; H 6,8.

Glucoside du n-butyl-5-uracile (VII) F 122° (corr.); $[\alpha]_J^{16}$ — 26°,2 (CH_3OH); $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 265 mμ (ε = 10 200); analyse : $C_{14}H_{22}O_7N_2$, 0,5 H_2O, calculé %, C 49,55; H 6,83; trouvé %, C 49,6; H 6,9.

(*) Séance du 8 juin 1959.

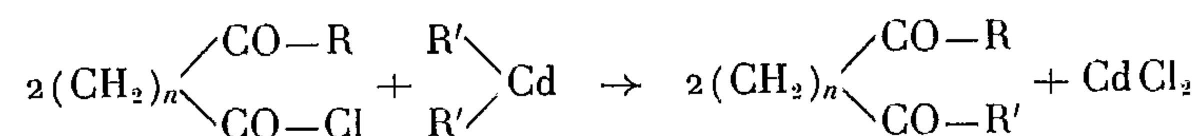
(1) GUYOT et MENTZER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 436.
(2) E. FISCHER et B. HELFERICH, *Ber.*, 47, 1914, p. 210.
(3) P. A. LEVENE et H. SOBOTKA, *J. Biol. Chem.*, 65, 1925, p. 469.
(4) G. E. HILBERT et T. B. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4489.
(5) J. DAVOLL et B. A. LOWY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1951, p. 1650.
(6) J. FOX et NAISHUNYUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2117.
(7) V. C. MYERS, *J. Biol. Chem.*, 7, 1909-1910, p. 259.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

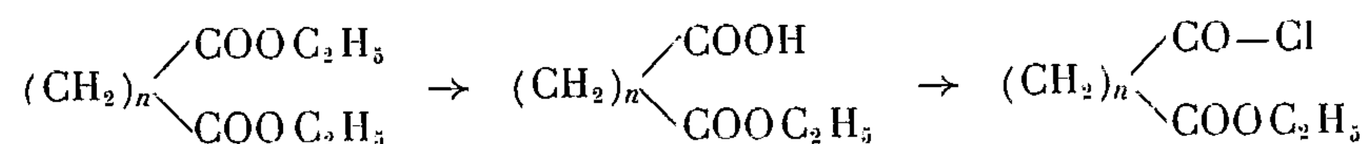
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des dicétones* $R—CO—(CH_2)_n—CO—R'$, *par action des dérivés organocadmiens sur les chlorures des acides-cétones :* $R—CO—(CH_2)—CO—Cl$. Note de MM. **Frank Tatibouët** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des dérivés organocadmiens $R'—Cd—R'$, sur les chlorures des acides cétones $R—CO—(CH_2)_n—CO—Cl$, permet de préparer les dicétones $R—CO—(CH_2)_n—CO—R'$, à condition d'avoir $n \geqq 4$.

Après avoir montré précédemment ([1]) que l'action des dérivés organocadmiens sur le dichlorure d'adipyle constitue une excellente méthode de préparation des ε-dicétones symétriques : $R—CO—(CH_2)_4—CO—R$, nous nous sommes proposé d'atteindre les dicétones les plus diverses, en faisant agir les organocadmiens sur les chlorures des acides-cétones. Leur action devrait, en effet, se limiter à la fonction chlorure d'acide, créant ainsi un deuxième groupement cétone, sans intéresser celui préexistant dans la molécule

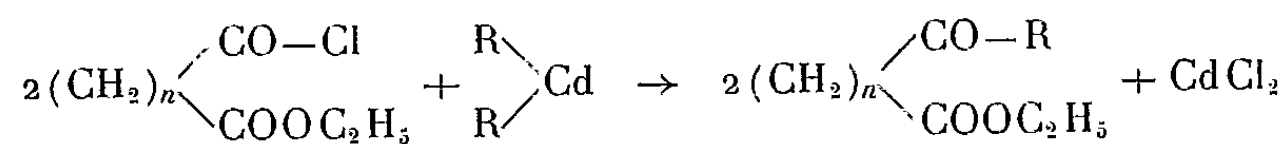


Pour obtenir les chlorures des acides-cétones nécessaires, nous sommes partis des chlorures des acides-esters, qu'on prépare eux-mêmes, le plus souvent, à partir des diesters correspondants

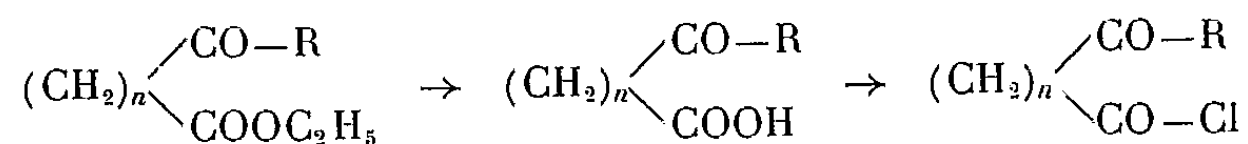


Partant ensuite de ces derniers composés, nous avons étudié successivement les réactions suivantes :

1° Préparation des cétoesters, par action des dérivés organocadmiens sur les chlorures des acides-esters :



2° Passage aux chlorures des acides-cétones correspondants :



3° Condensation avec un nouveau dérivé organocadmien : $R'—Cd—R'$, aboutissant à la dicétone : $R—CO—(CH_2)_n—CO—R'$.

Le cours de ces différentes réactions dépend essentiellement du type de composé auquel on a affaire, selon la valeur de n. Voici, en résumé, les résultats obtenus, pour les trois étapes envisagées :

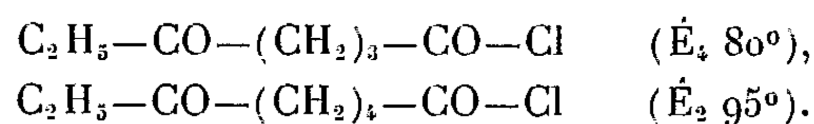
I. *Action des organocadmiens sur les chlorures des acides-esters.* — Cette réaction conduit aux cétoesters attendus, sauf lorsqu'on a $n = 0$. En effet, Gilman et Nelson (2) ont déjà montré dans ce cas, que la réaction se poursuit différemment.

Dès qu'on a $n = 1$, la réaction devient possible. Nous avons déjà signalé (3), qu'on peut ainsi obtenir les esters β-cétoniques à chaîne linéaire : $R—CO—CH_2—COO—C_2H_5$, assez peu accessibles autrement. Cependant, les rendements dépassent rarement 20 %. Par contre, dès qu'on a $n = 2$, 3, ..., les céto-esters sont obtenus avec d'excellents rendements.

II. *Préparation des chlorures des acides-cétones* $R—CO—(CH_2)_n—CO—Cl$. — Les cétoesters précédents : $R—CO—(CH_2)_n—COO—C_2H_5$, accessibles sauf si $n = 0$, permettent de passer aux acides-cétones, puis à leurs chlorures, sauf pour les termes dans lesquels $n = 1$. En effet, les acides β-cétoniques sont trop instables pour que la réaction soit possible.

Au contraire, si $n = 2$, 3, ..., les chlorures des acides-cétones peuvent être obtenus assez facilement et avec de bons rendements, par l'action du chlorure de thionyle sur les acides-cétones. Il est toutefois nécessaire de les distiller sous une pression de 3 à 4 mm, au maximum, et avec un débit de pompage suffisant pour pallier une légère décomposition. Une trompe à vapeur d'eau « Leybold » raccordée par une tuyauterie d'un diamètre minimum de 10 mm, donne de bons résultats.

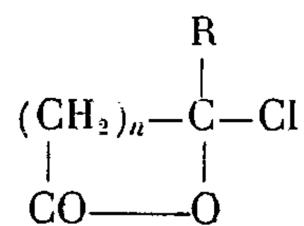
Nous avons ainsi, notamment, isolé les chlorures suivants, dont l'existence ne paraît pas encore avoir été signalée :



$$C_2H_5—CO—(CH_2)_3—CO—Cl \quad (É_4\ 80°),$$
$$C_2H_5—CO—(CH_2)_4—CO—Cl \quad (É_2\ 95°).$$

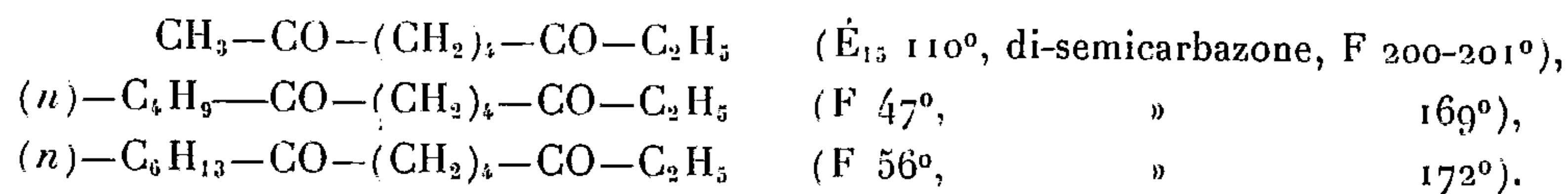
Les rendements varient de 45 à 60 %, à partir des acides-cétones. Ce sont des liquides, qui se conservent assez mal et noircissent rapidement, même en flacon rodé. Ils doivent être utilisés, de préférence, aussitôt préparés.

III. *Action des organocadmiens sur les chlorures des acides-cétones.* — Les deux réactions précédentes ayant déjà éliminé les termes pour lesquels $n = 0$, puis $n = 1$, la condensation finale avec les organocadmiens écarte, à son tour, les composés en $n = 2$ et $n = 3$. Vraisemblablement parce que les chlorures des acides-cétones correspondants se présentent sous leur forme cyclique de lactone chlorée :



Par contre, dès qu'on atteint les termes en $n = 4$, la forme cyclique n'étant plus à redouter, on obtient les dicétones dissymétriques cherchées, avec des rendements de 60 à 80 %.

Nous avons ainsi préparé les ε-dicétones dissymétriques paraissant toutes inconnues jusqu'ici :

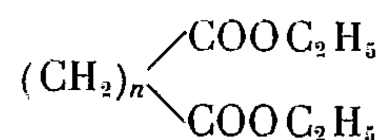


$CH_3-CO-(CH_2)_4-CO-C_2H_5$ (É$_{15}$ 110°, di-semicarbazone, F 200-201°),

$(n)-C_4H_9-CO-(CH_2)_4-CO-C_2H_5$ (F 47°, » 169°),

$(n)-C_6H_{13}-CO-(CH_2)_4-CO-C_2H_5$ (F 56°, » 172°).

Cette méthode permet donc, en définitive, de préparer les dicétones des types $R-CO-(CH_2)_n-CO-R'$, pour lesquelles on a $n \geqq 4$, au départ des diesters



$$(CH_2)_n\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1231.

(2) H. Gilman et J. F. Nelson, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 521.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2399.

(*Laboratoire de Chimie*, 9. *P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique d'une réaction des chlorures homoallyliques métamères.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Constantin Georgoulis**, présentée par M. Paul Pascal.

Action du nitrate d'argent en solution hydroacétonique sur les chlorures de crotyle cis et trans et le chlorure de méthylvinylméthyle. Les résultats s'expliquent dans l'hypothèse de la vinylogie parfaite et d'états de rotation privilégiés.

Au cours de nos recherches dans le domaine de la transposition allylique nous avons été amenés à étudier la cinétique des doubles décompositions entre des halogénures homoallyliques et le nitrate d'argent en milieu hydroacétonique. La présente Note contient quelques résultats sur la comparaison des vitesses de réaction de trois métamères : le chlorure de crotyle trans, le chlorure de crotyle cis et le chlorure de méthylvinylméthyle. Ces trois chlorures ont été préparés à partir des alcools correspondants.

L'alcool crotylique trans a été obtenu par réduction du crotonal à l'hydrure double de lithium et aluminium. ($É_{767}$ 120,6° C, n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,8493; dinitro 3.5-benzoate F 70° C; *m*-nitrophényluréthane F 90° C.)

L'alcool crotylique cis par semi-hydrogénation sélective du butyne-2 ol-1. Parmi les catalyseurs de Schmidt [2], [3], de Gibson [4] et de Lindlar [5], c'est ce dernier qui a donné les meilleurs résultats. Par spectrographie infrarouge nous évaluons la présence probable de trans dans le cis à moins de 2 %. ($É_{767}$ 123,6° C; n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,8654; dinitro 3.5-benzoate F 55° C; *m*-nitrophényluréthane F 79° C.) Enfin le méthylvinylcarbinol a été préparé par action de l'acroléine sur le magnésien du bromure de méthyle. ($É_{770}$ 97° C; n_D^{20} 1,4135; d_4^{20} 0,8332; dinitro 3.5-benzoate F 56° C; *m*-nitrophényluréthane F 65° C.)

L'accès aux chlorures primaires est assuré, soit par action du trichlorure de phosphore [3] sur les alcools crotyliques, soit par action du chlorure de thionyle sur ces mêmes alcools suivant la méthode de Young et coll. [6]. Cette dernière est nettement la meilleure. Elle associe les avantages d'une parfaite stéréospécificité au bénéfice d'une rétention totale de structure allylique (Remarque 1).

Quant à l'éthérification chlorhydrique du méthylvinylcarbinol, si elle permet l'obtention à l'état pur du chlorure secondaire, elle donne à côté un chlorure primaire qui, longtemps considéré comme la forme trans pure, contient en fait une quantité de l'ordre de 3 % de cis. Nous l'avons établi par spectrographie infrarouge : la bande du cis dans la région de 753 cm^{-1} est très nettement décelable dans le spectre du produit primaire obtenu (Remarque 2).

Les constantes physiques de ces trois chlorures sont : Chlorure primaire trans : $É_{770}$ 84,6° C; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9292. Chlorure primaire cis :

$É_{770}$ 85,1° C; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9447. Chlorure secondaire : $É_{770}$ 64,6° C; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,9024.

En possession des constituants bien définis nous avons repris quelques expériences déjà anciennes [8] qui nous avaient montré que le chlorure primaire provenant de l'éthérification chlorhydrique du méthylvinylcarbinol et le chlorure secondaire réagissaient sur le nitrate d'argent avec des vitesses égales, du moins dans les conditions expérimentales utilisées (T = 50° C et milieu hydroacétonique à 10 % d'eau).

En s'éloignant de ces conditions, en faisant varier très peu la teneur en eau du milieu, nous avons constaté de petits écarts avec l'ordre 2 parfait dans le temps. Ces écarts ne dépassent pas ceux qu'on admet généralement dans les mesures cinétiques; ils ont toutefois un caractère systématique. L'interprétation de ce phénomène ne sera pas abordée dans cette Note.

En ne retenant que les expériences relatives à l'ordre 2 parfait nous avons constaté que le rapport de vitesses de réaction de l'ion Ag^+ sur le chlorure primaire trans et sur le chlorure secondaire est égal à l'unité, avec une bonne approximation. Eau/Acétone : 3/33, 4/32, T = 40° C; trans/sec : 1,06, 1,01; T = 50° C; trans/sec : 1,05, 1,07.

Par contre, le chlorure primaire trans et le chlorure secondaire réagissent plus vite sur l'ion Ag^+ que le chlorure primaire cis. Dans les mêmes conditions expérimentales on trouve trans/cis : T = 40° C, 3,2, 3,2; T = 50° C, 3,5, 3,6.

L'un de nous avait expliqué l'égalité des vitesses de réaction (et des énergies d'activation correspondantes) pour le primaire trans et le secondaire par une transmission intégrale des effets inductifs des substituants à travers un système allylique (vinylogie parfaite). Dès lors les différences de réactivité des deux métamères sur l'ion Ag^+ ne sauraient s'expliquer que par des considérations stériques.

Une telle hypothèse serait également valable si nous comparons le chlorure secondaire au chlorure primaire cis. La plus faible réactivité de ce dernier devrait donc s'expliquer par un effet stérique.

Or les modèles moléculaires montrent que deux atomes d'hydrogène du groupe méthyle viennent, dans l'un des états de rotation de la molécule, buter contre l'halogène.

Ces atomes se présentent sur l'halogène non loin de deux orbitales libres de cet élément. On peut donc supposer qu'il se crée entre ces hydrogènes et l'halogène, des liaisons, certainement de faible énergie, mais suffisantes pour fixer une position avantagée presque exclusive et pour soustraire deux des trois orbitales du chlore à l'action de l'ion Ag^+. Cette façon de voir nous incite à prévoir le rapport 3 entre la vitesse de réaction de l'ion Ag^+ sur le chlorure primaire trans (ou secondaire) non empêchés et sur le chlorure primaire cis empêché aux 2/3. L'expérience donne une valeur moyenne de 3,4.

Ce résultat recoupant un autre, signalé par l'un de nous à propos des

homologues éthylés, vient apporter une confirmation à l'hypothèse alors proposée. Il ouvre le champ à une analyse très fine du processus réel des réactions par attaque électrophile et à de nombreuses expériences en vue d'une généralisation. Ce premier travail ne permet pas d'outrepasser ces prudentes conclusions.

Remarque 1. — Les modes opératoires détaillés seront publiés ultérieurement.

Remarque 2. — La teneur en cis du chlorure de crotyle trans ainsi préparé, et qui a servi de point de départ à de nombreuses recherches concernant la transposition allylique, n'est toutefois pas assez importante pour perturber sérieusement les conclusions désormais classiques.

(1) NYSTROM et BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, p. 1197.
(2) SCHMIDT, *Ber.*, 1919, p. 409.
(3) HATCH et NESBITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 727.
(4) GIBSON, *J.*, (2), 1945, p. 713.
(5) LINDAR, *Helv. Chem. Acta*, 35, 1952, p. 446.
(6) YOUNG, CASERIO et BRANDON, *Science*, 473, 1953, p. 117.
(7) YOUNG et DE WOLFE, *Chem. Rev.*, août 1956, p. 815.
(8) PRÉVOST et GEORGOULIS, *Bull. Soc.*, 1957, p. 1185.

(*Laboratoire de Chimie organique*, I. *Sorbonne, Paris* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déméthylation sélective de la colchicine par voie microbiologique*. Note (*) de MM. Léon Velluz et Paul Bellet, présentée par M. Charles Dufraisse.

Première description d'une déméthylation sélective, réalisée par *Streptomyces griseus*, au niveau de l'une des trois fonctions éthers du cycle A de la colchicine. La thiocolchicine est déméthylée d'une manière analogue.

Nous avons isolé et décrit plusieurs termes de la série colchicique, en particulier le colchicoside ([1]), la thiocolchicine ([2]) et le thiocolchicoside ([3]). Depuis lors, de nouvelles recherches nous ont permis d'accéder à deux dérivés monophénoliques jusqu'ici inaccessibles par voie chimique. Ces substances ont été obtenues par fermentation. Il s'agit là d'un exemple — le premier, semble-t-il, à notre connaissance — de déméthylation sélective réalisée par voie microbiologique, au niveau de l'une des trois fonctions éthers du cycle A de la colchicine.

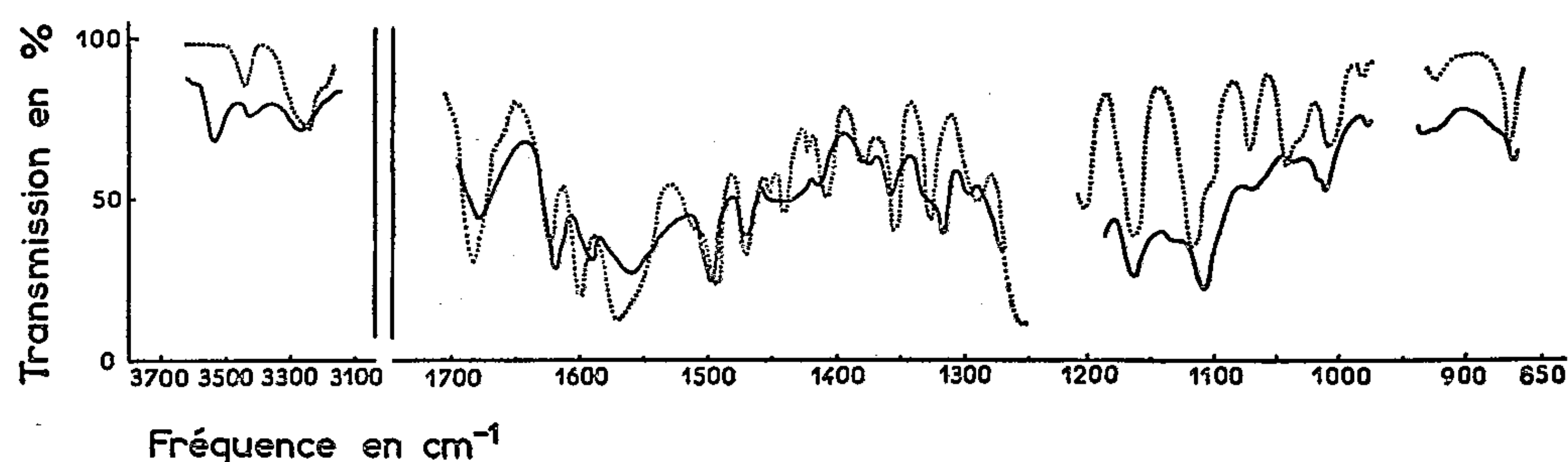


Fig. 1.

1. Loin d'entraver le développement fongique, l'addition de colchicine à une culture de *S. griseus* laisse se multiplier normalement le *Streptomyces*. Après incubation (48 h) dans les conditions usuelles de nutrition (glucose, farine de soja), d'aération et de température (25°), on recueille, après extraction chloroformique de la culture, une résine partiellement soluble dans la soude diluée. La fraction phénolique ainsi séparée, représentant 15 % de la colchicine mise en œuvre, est chromatographiée sur alumine ([4]). Elle cristallise du chloroforme en lamelles hexagonales faiblement jaunes (microphoto), F vers 185° (bloc, déc.), $[\alpha]_D$ — 195° (CH_3OH) et — 164° ($CHCl_3$), offrant la composition d'une monodéméthylcolchicine et, de ce fait, isomère mais néanmoins distincte de la substance C, F 176-182°, $[\alpha]_D$ — 130° ($CHCl_3$) ([5]), et de la substance E, F 110-140°/178-180°, $[\alpha]_D$ — 133° ($CHCl_3$) ([6]), déjà extraites du colchique par Santavy et Reichstein. Le produit cristallin est solvaté par 1 mol de chloroforme. La solution aqueuse se colore en orangé par l'ammoniaque ou la soude; après ébullition en milieu acide, l'addition de chlorure ferrique dilué fait apparaître une coloration vert olive.

Le spectre ultraviolet en éthanol comporte deux maximums, à 237 mμ (log ε = 4,47) et 353 mμ (log ε = 4,20). Le spectre infrarouge est représenté sur la figure 1 (trait plein, $c = 7\ ^0/_{00}$ dans le chloroforme, cuve de 600 μ), comparativement à celui de la colchicine de départ (pointillé, $c = 16\ ^0/_{00}$ dans le chloroforme, cuve de 260 μ).

Soumise à la méthylation par le diazométhane, la nouvelle substance conduit, comme prévu, à la colchicine de départ $(OCH_3)_4C_{18}H_{13}O_2N$, F 154-156°.

2. D'une manière analogue, la thiocolchicine est déméthylée par *S. griseus* Le lavage alcalin de l'extrait chloroformique, préparé comme dans l'essai

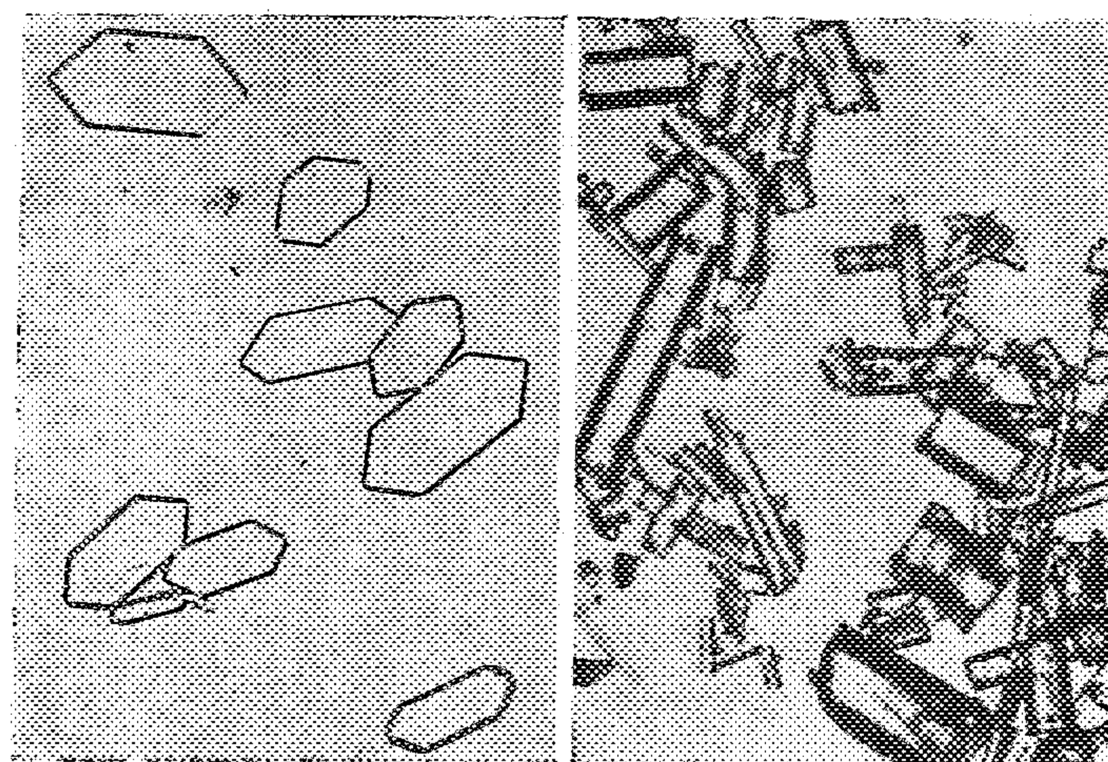


Fig. 2.

Déméthylcolchicine F 185°, $[\alpha]_D$ — 195° en méthanol.

Déméthylthiocolchicine F 190°, $[\alpha]_D$ — 281° en méthanol.

précédent, fournit une résine qui cristallise en benzène-éther : petits prismes jaune d'or (microphoto), F 190° (bloc), $[\alpha]_D$ — 281° (CH_3OH).

Le spectre ultraviolet en alcool comporte trois maximums à 257 mμ (log ε = 4,31), 291 mμ (log ε = 4,00) et 285 mμ (log ε = 4,21).

La méthylation par le diazométhane régénère la thiocolchicine initiale, $(OCH_3)_3\ (SCH_3)\ C_{18}H_{13}O_2N$.

Nous poursuivons l'étude chimique et biologique des produits, dont les toxicités se révèlent très inférieures à celle de la colchicine.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) P. Bellet, *Ann. Pharm. Fr.*, 10, 1952, p. 81.

(2) L. Velluz et G. Muller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 21, 1954, p. 755.

(3) L. Velluz et G. Muller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 22, 1955, p. 194.

(4) Au cours de ce fractionnement, on a séparé environ $2\ ^0/_{00}$ d'un composé qui a été identifié à la substance C par chromatographie sur papier.

(5) F. Santavy et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1606.

(6) F. Santavy, *Coll. czech. chem. comm.*, 15, 1950, p. 552.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des vitamines antirachitiques. Synthèse de la (diméthyl-1.5 hexyl)-1 benzyloxy-5 méthyl-9 trans-décaline.* Note (*) de MM. **Nicholas A. Milas, Félix Serratosa**, Mlle **Liselotte E. Pohmer**, MM. **Yves L. M. Fellion, Hrishikesh K. Pendse** et **Eugène Ghera**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Synthèse à partir de la benzyloxy-5 trans-décalone-1, la chaîne latérale diméthylhexylique étant introduite en deux étapes : d'abord fixation d'une chaîne hydroxyisopropylidénique, puis allongement de cette chaîne par réaction de Wittig avec l'isovaléraldéhyde.

Nous décrivons la synthèse totale, sous la forme racémique, d'un modèle moléculaire limité aux cycles C et D de l'homovitamine D_3.

La trans-décalinedione-1.5, I, obtenue à partir du dihydroxy-1.5 naphtalène avec un rendement global de 48 % [1], subit une réduction ménagée par le borohydrure de sodium [2]. Cette réduction conduit aux deux stéréoisomères du cétol II [3] (87 %), qui sont séparés par chromatographie. Ils fondent respectivement à 118,5-119°,5 (isomère A) et 77-78° (isomère B).

trans-décalone-1 ol-5, II, $C_{10}H_{16}O_2$; analyse : calculé %, C 71,43; H 9,53; trouvé %, (A) C 71,43; H 9,34; (B) C 71,43; H 9,65.

Ces deux stéréoisomères sont transformés en les deux éthers benzyliques correspondants (Rdt 67 %); l'un n'a pas été obtenu sous forme cristallisée; l'autre (Rdt 43 %) fond à 70,5-71°,5 (pentane) [4].

Benzyloxy-5 trans-décalone-1, III, $C_{17}H_{22}O_2$; analyse : calculé %, C 79,05; H 8,59; trouvé %, C 79,02; H 8,70.

Semicarbazone, F 206° (déc.), $C_{18}H_{25}O_2N_3$; analyse : calculé %, C 68,57; H 7,93; N 13,33; trouvé %, C 68,45; H 8,02; N 13,51.

Par une série de réactions bien connues [5], [6], [7], comportant un blocage préalable du sommet 2 par formylation avec protection du groupe hydroxyméthylène, on introduit un méthyle angulaire en position 9 sur l'isomère cristallisé de l'éther benzylique, III. Deux isomères sont obtenus, dont l'un est cristallisé; celui-ci, IVA (Rdt 25 %), fond à 60-60°,5. L'autre isomère, IVB, prépondérant, est sous forme huileuse, $É_{0,1}$ 135-138°.

Benzyloxy-5 méthyl-9 trans-décalone-1, IV, $C_{18}H_{24}O_2$; analyse : calculé %, C 79,37; H 8,88; trouvé % (IVA), C 79,47; H 9,04, (IVB), C 78,66; H 8,61.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de IVA, F 149-150°, $C_{24}H_{28}O_5N_4$; analyse : calculé %, N 12,30; trouvé %, N 12,29.

Semicarbazone de IVB, F 196-197°, $C_{19}H_{27}N_3O_2$; analyse : calculé %, C 69,27; H 8,26; N 12,76; trouvé %, C 69,15; H 8,34; N 12,97.

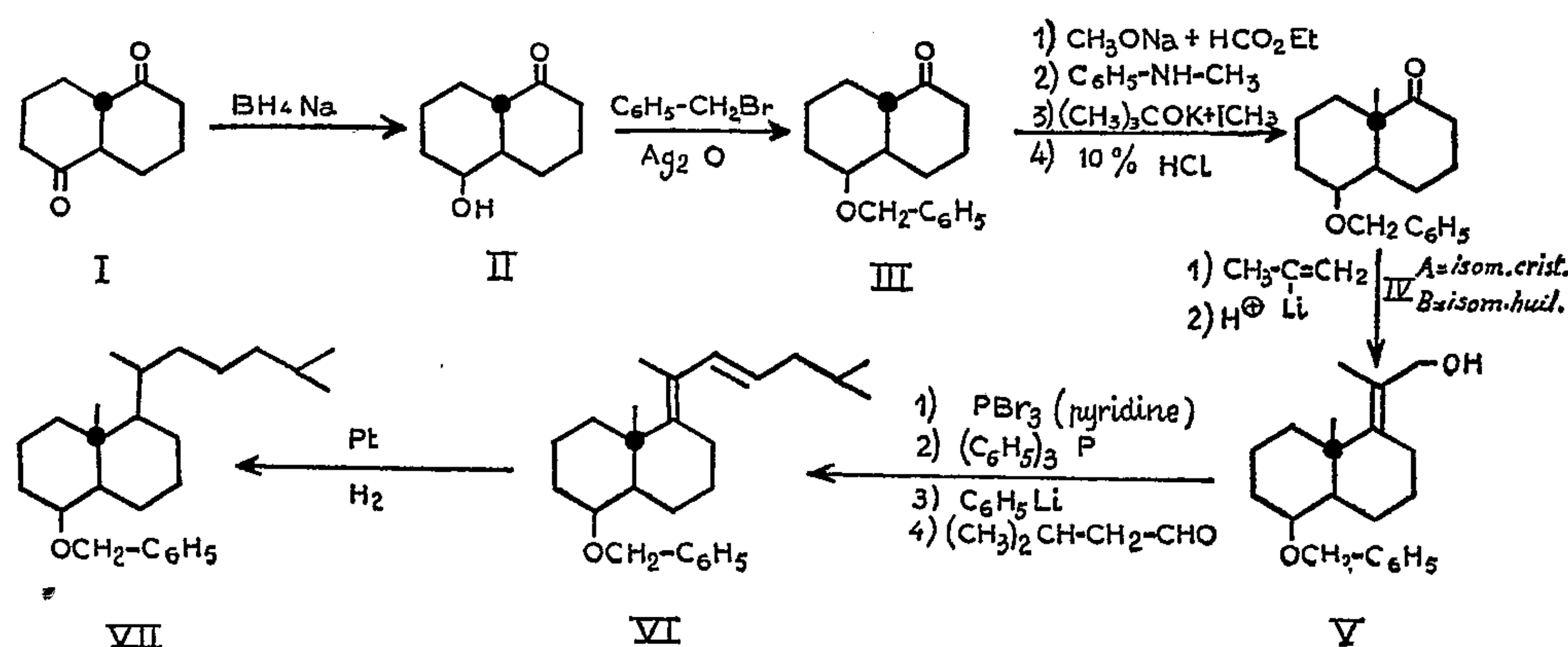
On a attribué à l'isomère cristallisé IVA la configuration trans par analogie avec des travaux antérieurs [7]; en conséquence de quoi on l'a seul utilisé pour les réactions ultérieures.

Par action du propényl-2 lithium [8], la cétone IVA conduit, après traitement acide, à l'alcool allylique correspondant, V.

(*Hydroxy*-2 *méthyl*-1 *éthylidène*)-1 *benzyloxy*-5 *méthyl*-9 *trans-décaline*, V, F 115°, $C_{21}H_{30}O_2$; analyse : calculé %, C 80,25; H 9,55; trouvé %, C 80,09; H 9,43.

La structure de cet alcool a été confirmée par l'ozonolyse dans le méthanol ([9]), qui régénère la cétone de départ, IV A, F 60° (épreuve du mélange). L'alcool allylique V a été converti en le dérivé bromé correspondant, par PBr_3 dans l'éther anhydre en présence d'une petite quantité de pyridine. A ce dérivé bromé on a appliqué la réaction de Wittig; traité par la triphénylphosphine anhydre en solution toluénique bouillante, il conduit au sel de triphénylphosphonium, F 260° (déc.).

On traite ce sel, sous azote, par 1,1 équiv de phényllithium, puis on le fait réagir à température ambiante en récipient fermé pendant 15 h ([10]) avec de l'isovaléraldéhyde fraîchement distillé; on termine par une hydro-



lyse. Le produit résultant, (diméthyl-1.5 hexène-2 ylidène)-1 benzyloxy-5 trans-décaline, VI, est soumis à une purification chromatographique sur alumine. La fraction principale présente dans son spectre infrarouge une forte bande à 1595-1605 cm^{-1}, région caractéristique des diènes conjugués; de plus, la bande due au groupe benzyle est très nette, à 695 cm^{-1}; sans autre purification, le diène VI est hydrogéné dans l'acide acétique glacial en présence de platine. Le produit d'hydrogénation obtenu, VII, qui est le produit cherché, fond à 143-145° (pentane).

(*Diméthyl*-1.5 *hexyl*)-1 *benzyloxy*-5 *méthyl*-9 *trans-décaline*, VII. $C_{26}H_{42}O$; analyse : calculé %, C 84,26; H 11,42; trouvé %, C 84,46; H 11,32.

Le spectre infrarouge montre que le groupe benzyle en position 5 n'a pas été affecté par l'hydrogénation.

La synthèse totale de la vitamine D_3, suivant un procédé semblable, est en cours; elle sera publiée prochainement.

(*) Séance du 8 juin 1959.

([1]) W. S. Johnson, C. D. Gutsche et D. K. Banerjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5464.

([2]) S. W. Chaikin et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 122.

(3) A. R. H. Cole, R. N. Jones et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5571.

(4) La détermination de la position stérique du benzyloxyle sur le sommet 5, qui n'a pas d'intérêt particulier pour le présent travail, fera l'objet d'une étude ultérieure.

(5) A. J. Birch et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 501.

(6) W. S. Johnson et H. Posvic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1361.

(7) W. S. Johnson, B. Bannister et R. Pappo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6331.

(8) A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov et N. V. Novikova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 96, 1954, p. 289; *C. A.*, 49, 1955, p. 5276.

(9) N. A. Milas, J. T. Nolan, Jr et P. Ph. H. L. Otto, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 624.

(10) N. A. Milas, Li-Chin Chiang, C. P. Priesing, A. A. Hyatt et J. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4180; N. A. Milas et C. P. Priesing, *ibid.*, 79, 1957, p. 6295.

Le Docteur Nagy a effectué les analyses, le Docteur Nelson et Mrs Alvord les déterminations spectrographiques, MM. B. J. North et K. W. Young ont collaboré techniquement et le Research Corporation-Milas-M. I. T. a apporté son aide financière.

(*Massachusetts Institute of Technology, Cambridge* 39, *Mass., U. S. A.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une importante série miocène à Ziguinchor (Sénégal).* Note de MM. **René Abrard** et **Alexandre Gorodiski**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le forage de Ziguinchor a traversé, de 67 à 375 m, des sédiments à *Heterostegina costata* d'Orb., très abondante avec de 175 à 238 m des intercalations à Lépidocyclines, *Nephrolepidina marginata* Mich. et *N. præsondaica* David. Il faut conclure à une série miocène subsidente dans un secteur probablement délimité par une faille.

Dans une Note antérieure [1], relative à la découverte du Miocène marin dans le sondage de Ziguinchor (Casamance), l'un de nous a donné une coupe de la partie supérieure du sondage, de 0 à 67 m, qu'il a définie paléontologiquement cependant que, se référant au rapport de J. M. Thery, dont il a fait mention, il acceptait, faute d'éléments personnels d'appréciation, l'attribution à l'Aquitanien des couches inférieures de 67 à 96 m et au Lutétien 232,2-238,2 m.

Poursuivant les recherches, nous avons obtenu des éléments paléontologiques dont l'étude nous permet, aujourd'hui, de formuler notre opinion personnelle, en attribuant aux formations de 21 à 175 m un âge miocène moyen (Tortonien-Helvétien) et de 175 à 335 m, miocène inférieur.

En conséquence, nous sommes amenés à modifier l'attribution au Lutétien des couches phosphatées signalées dans la Note précitée et de leur assigner un âge miocène inférieur.

Lithologiquement, à partir de 67 m le forage se compose de plusieurs ensembles : argilo-sableux de 71 à 175 m; marno-sableux de 200 à 260 m; marneux de 260 à 460 m et calcaréo-sableux de 460 à 540 m.

Deux bancs de calcaires fossilifères s'insèrent entre 67-71 m et 175-200 m sans oublier trois autres, d'âge sensiblement différent, situés vers la base du forage : 460-467 m; 481-497 m et 528-529,40 m.

Un banc de grès à silex s'insère entre 334-339 m.

Paléontologiquement, le forage se distingue par l'existence de plusieurs groupes parmi lesquels les grands Foraminifères et les Bryozoaires occupent une place importante.

Nous devons noter l'homogénéité du matériel paléontologique qui traduit ainsi l'unité stratigraphique d'une forte épaisseur de sédiments miocènes où nul élément oligocène ou éocène, et, en particulier, aucune des Nummulites de l'Éocène moyen ou inférieur, généralement abondantes dans ces niveaux, n'a été rencontrée.

Par contre, de nombreuses espèces d'Hétérostégines et de Lépidocyclines miocènes, nouvelles pour le Sénégal, y sont représentées et nous y avons reconnu :

Heterostegina costata d'Orb., *H. costata carinata* Papp et Küpper, *H. costata lævitesta* P. et K., *H. costata politatesta* P. et K., *H. complanata Meneghini* var. *sculpturata* P. et K., *H. heterostegina* Silvestri, *Nephrolepidina marginata* Michelotti, *Nephrolepidina præsondaica* David.

Les Bryozoaires, dont l'étude générale est due à M. Balavoine, nous permettent de conclure dans le même sens et de mentionner en particulier :

Discoporella umbellata Defr., *Cupuladria Haidingeri* Reuss, *C. canariensis* Busk., *Microporella ciliata* Pallas, *Tubucellaria cereoides* Ellis et Solander.

L'identification d'une aussi puissante série du Miocène moyen et inférieur, reconnue pour la première fois en bordure du bassin sédimentaire sénégalais, appelle encore quelques réflexions et pose des problèmes (²).

Sa base, pour l'instant, reste encore insuffisamment définie paléontologiquement, de même que son contact avec les formations sous-jacentes.

Ces dernières se composent de marnes verdâtres à silex de 334 à 400 m qui débutent par un banc de grès fins à silex noirs, de 5 m d'épaisseur. Elles n'ont livré aucune faune nouvelle caractéristique mais seulement quelques éléments miocènes qui pourraient n'être que des chutes.

Elles ressemblent aux niveaux à silex, considérés comme Éocène inférieur, qui contiennent fréquemment des Nummulites cordelées et surmontent, au Sénégal, les formations paléocènes à *Togocyamus seefriedi* Opp. En l'absence d'éléments positifs, l'attribution de ces formations est encore mal définie.

Quant aux sédiments de 400 à 500 m qui se composent de marnes et de calcaires, il serait séduisant, par analogie de faciès avec d'autres forages, de les considérer comme paléocènes et les sablo-calcaires au-delà de 500 m comme crétacés, mais il n'est pas sûr qu'on soit plus bas que le Miocène inférieur.

Il ressort de tout ce qui précède, qu'il existe à Ziguinchor, soit une lacune de l'Oligocène, de l'Éocène supérieur et moyen, et peut-être de l'Éocène inférieur, soit plus de 500 m de sédiments postéocènes. Il faut rappeler que les sédiments éocènes et paléocènes existent à Kolda (Éocène moyen à Nummulites) et à Tambacounda (Éocène moyen et inférieur à Nummulites). Ces localités sont situées respectivement à 150 et 320 km à l'Est de Ziguinchor.

L'épaisseur et la répétition des faciès argileux, marneux, calcareux et sableux des sédiments miocènes, dénotent une sédimentation propre à une zone de subsidence qui a dû exister au long du Miocène inférieur et moyen.

La zone de subsidence de Ziguinchor et celle de surélévation de Kolda doivent être nécessairement séparées l'une de l'autre par une zone de faiblesse, vraisemblablement fracture ou faille profonde qui, placée entre ces deux localités pourrait se situer dans la région de Sedhiou.

Pour terminer, nous pouvons ajouter que la découverte d'une zone de subsidence en bordure du bassin sédimentaire pourrait avoir des conséquences sur l'orientation des recherches minières éventuelles dans cette région.

(¹) A. Gorodiski, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 3 novembre 1958, p. 293-297.

(²) Il faut cependant rappeler que l'importance du Mio-Pliocène à Ziguinchor a été signalée par P. Maugis, *Bull. Dir. Féd. Mines et de la Géologie*, n° 19, 1955, p. 118.

GÉOLOGIE. — *Nouveaux critères d'interprétation en photogéologie.* Note de M. **Jean-Claude Béranger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le schéma tectonique d'une région, même totalement dépourvue d'affleurements, peut être obtenu par l'interprétation des zones d'humidité dans les sols. Les essais ont été effectués en terrain granitique.

La photogéologie interprète directement les phénomènes géologiques par l'étude sur les photographies des affleurements à nu. Lorsque le recouvrement végétal est important on procède d'une façon indirecte par l'étude des phénomènes géographiques (A. Bonte, *Introduction à la lecture des cartes géologiques*).

1° Dans le cas des affleurements à nu les accidents tectoniques sont visibles par une variation brutale des couches matérialisant une ligne plus ou moins régulière (cas des régions semi-arides, arides ou désertiques) (J. Gandillot, *Cours de Photogéologie*).

2° Dans le cas de recouvrement, ces accidents sont parfois visibles par une variation brutale de la végétation (Exemple : la faille occidentale de la Limagne, M. Derruau, *Précis de Géomorphologie*).

La décomposition plus rapide des roches par effet mécanique facilite la circulation des eaux « per ascensum » ou « per descensum ». C'est pourquoi dans le premier cas la « ligne tectonique » plus ou moins régulière est soulignée par le tracé noir, irrégulier de la végétation (J. Gandillot, *Cours de Photogéologie*) et, dans le deuxième cas, les sols, probablement par simple imbibition et capillarité, présentent une « zone d'humidité », se traduisant sur les photographies par un grisé nettement plus foncé que ceux des sols environnants. Là aussi naturellement cette augmentation de l'humidité peut se traduire par des phénomènes géographiques et en particulier botaniques : la densité et la hauteur de la végétation peuvent ou bien être marquées davantage ou au contraire en cas d'excès d'humidité, faire défaut. Mais on retombe alors dans un procédé d'interprétation indirecte avec tous les inconvénients que cela comporte.

Dans la mesure du possible, c'est par l'observation directe des zones d'humidité qu'on pourra obtenir le maximum de renseignements et de précisions. L'intérêt de cette méthode est d'autant plus important que cela permet à la photogéologie, non seulement d'opérer avec efficacité sur des régions où l'on n'obtenait par les procédés habituels que peu de renseignements, mais encore de donner au point de vue tectonique des informations qu'il serait impossible d'obtenir par la prospection classique au marteau, du fait même de l'absence d'affleurements. Cette méthode comporte évidemment les inconvénients inhérents à toutes les techniques basées sur l'observation.

Le facteur d'interprétation de l'opérateur est prépondérant. Le grisé de ces zones d'humidité tranche plus ou moins nettement sur le grisé des sols environnants. Cette différence de teinte se situe parfois à l'extrême limite de l'acuité visuelle.

C'est pourquoi on aura toujours intérêt à travailler sur une photographie tirée par contact, plutôt que sur un agrandissement; sur un papier brillant, plutôt que sur un papier mat, ceci afin d'obtenir du document le maximum de définition et de contraste.

Dans le cas qui nous autorise à présenter les conclusions exposées ci-dessus, les essais ont été effectués en pays granitique dans une région à fort recouvrement végétal du département de la Haute-Vienne. Les résultats sont confirmés par les travaux de fouilles, les sondages et les travaux miniers.

(*C. E. A., Razès, Haute-Vienne.*)

SÉISMOLOGIE. — *Performances de certains séismographes à courte période.* Note (*) de MM. **Raymond Mathey** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

On a rassemblé cinq enregistrements séismiques d'explosions ou de chocs brefs, provenant de distances allant de 3,5 à 8 550 km. On discute la possibilité d'enregistrer à de grandes distances des explosions de petite importance.

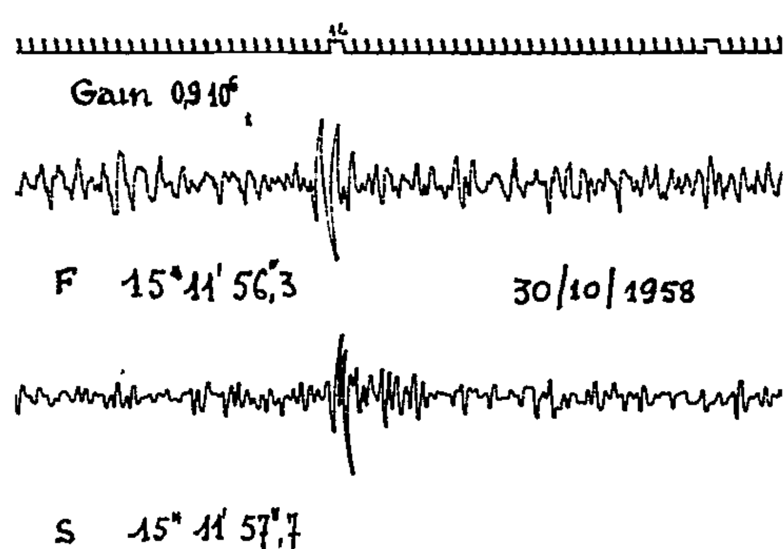
La présente Note est destinée à faire connaître quelques signaux caractéristiques obtenus avec des séismographes verticaux, réglés sur une période de 1 s, et munis d'un amplificateur électronique donnant à l'ensemble de l'appareillage un gain réglable pouvant atteindre 1 million. Les reproductions des enregistrements données ici sont à échelle réduite, un tiers environ par rapport aux originaux. Les tops de temps marquent des secondes.

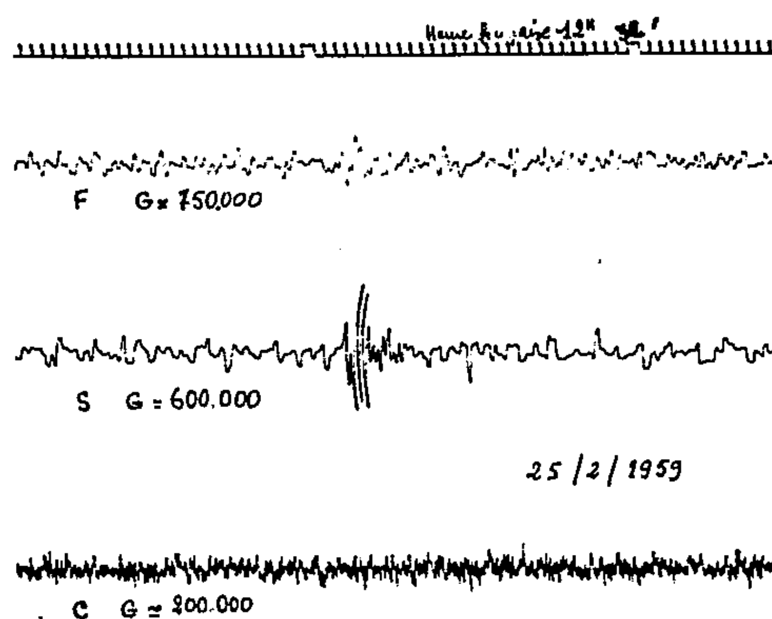
La figure 1, en haut à gauche, représente le signal fourni sur deux de ces séismographes, avec un gain de 900 000, pour l'explosion nucléaire américaine de 23 kt du Nevada du 30 octobre 1958. Les deux appareils sont à 33 km de distance l'un de l'autre, ils s'enregistrent au même point grâce à une transmission radioélectrique; leur distance au point d'explosion est de 8 550 km. La similitude des signaux est frappante, et pourtant les fréquences paraissent doublées dans l'enregistrement du bas, ce que nous pensons être dû à une disposition locale des couches du sol. Les deux appareils sont installés dans des régions granitiques, le premier repose directement sur la roche.

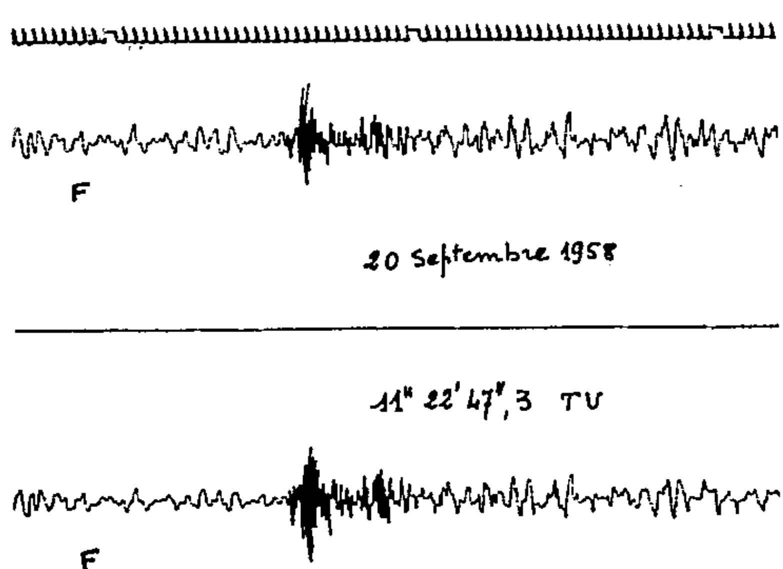
La figure 2, en haut à droite, représente un événement fortuit, à savoir la chute d'un réacteur perdu à 4 000 m d'altitude environ par un avion *Boeing* 707. Ce réacteur, pesant environ 2 t, est tombé à 3,5 km de notre séismographe S réglé ce jour-là (le 25 février 1959) à un gain de 600 000. Deux autres séismographes à 33 et 40 km de distance n'ont pas eu de signaux. On remarquera l'aspect du bruit de fond très différent du séismographe C, installé dans un terrain sédimentaire très agité, et dont on a dû réduire le gain en conséquence. Ce cas est intéressant parce qu'on connaît l'énergie de l'impact sur le sol qui produit le signal.

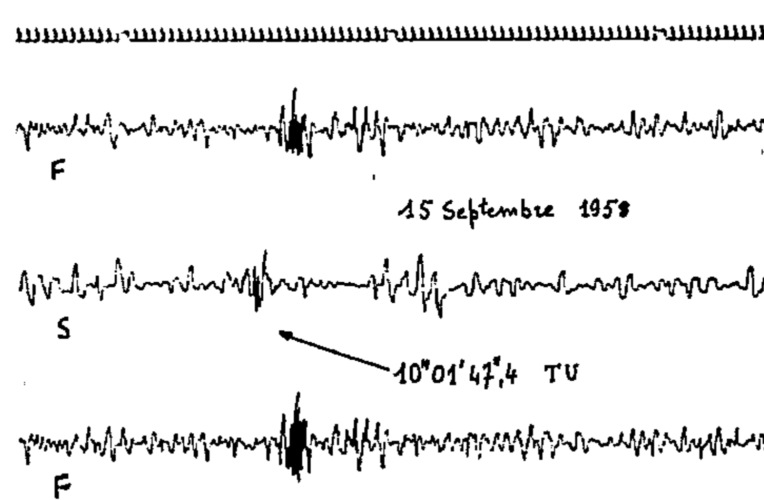
Les trois autres figures donnent les signaux obtenus sur les séismographes S et F dans leurs stations respectives, lors des explosions du lac Nègre [1] en septembre 1958. La distance était pour F de 781 km. La plus forte explosion (20 t) s'est enregistrée avec toutes sortes de détails. L'explosion intermédiaire de 10 t s'est bien enregistrée en F et en S, mais la station la mieux installée (F, ayant d'ailleurs deux séismographes) donne un spectre plus riche. Quant à l'explosion la plus faible, de 5 t, elle donne un signal qui ne se distingue pas en amplitude du bruit de fond, mais qui se reconnaît par son spectre de fréquence très différent.

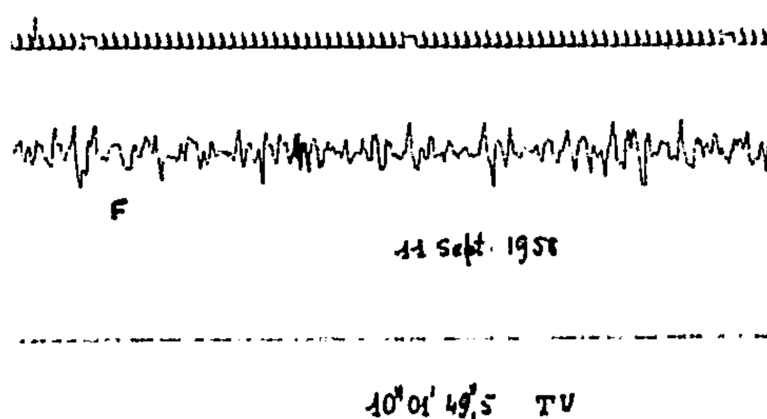
Ces signaux du lac Nègre sont intéressants en ce qu'ils caractérisent bien l'énergie nécessaire pour une réception à 800 km environ en présence de l'agitation moyenne de la terre chiffrable à une amplitude de 50 Å environ ce jour-là à une période d'environ 1 s.













Le spectre riche en fréquences aiguës (7 c/s) présenté par ces enregistrements du lac Nègre mérite des commentaires. D'une part, on admet communément que les explosions donnent à courte distance des fréquences aiguës, et nous trouvons ces fréquences aiguës dans d'autres types de signaux (une charrette qui passe à 200 m). D'autre part, on remarque que

dans la chute du réacteur à 3 500 m on n'a aucune composante spécialement aiguë. Il est donc permis de penser que les signaux du lac Nègre sont exceptionnellement riches en aigus, et que ceci pourrait être dû au couplage avec le sol par l'eau du lac. Si, en effet, on cherche à établir une résonance de la masse d'eau du lac vibrant dans son ensemble, il faudrait que sa profondeur, assimilée au quart d'une longueur d'onde dans l'eau à 7 c/s, soit de l'ordre de 50 m pour que ce genre d'explication devienne plausible. Or, c'est bien l'ordre de grandeur qu'offre ce lac.

Nous voudrions maintenant commenter les possibilités de nos appareils.

1° Avec l'amplification électronique, la limitation des séismographes n'est plus fournie par les appareils, mais par le mouvement résiduel de la terre.

2° Dans nos stations F et S, situées en Normandie, rarement l'amplitude résiduelle du sol descend au-dessous de 20 Å, mais Mlle Beaufils a reconnu (renseignement non publié) des emplacements privilégiés, tels Tamanrasset, où le mouvement du sol s'abaisse à 1 Å, mesuré avec nos appareils et sur 1 cps.

3° Tamanrasset est à 2 300 km du lac Nègre. Il est connu qu'avec des séismographes courte période on a d'aussi bons signaux à 2 300 km qu'à 750 km et à 3 500 km qu'à 1000 km. D'après nos enregistrements à 781 km, il paraît donc certain que des explosions de 10 ou 20 t sont enregistrables aux distances de l'ordre de 2 300 km, au moins dans les emplacements favorables et avec des appareils sensibles.

4° Inversement, en se contentant de la portée obtenue lors du lac Nègre avec des appareils classiques, on peut calculer que la puissance des charges aurait pu être réduite à 300 kg environ si l'on avait travaillé avec les séismographes que nous employons.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(¹) P. Tardi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1069.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Les restes humains épipaléolithiques de la grotte de Taforalt (Maroc oriental).* Note de M[lle] **DENISE FEREMBACH**, présentée par M. Jean Piveteau.

Ces squelettes appartiennent à la race de Mechta. Les quelques différences qu'ils présentent avec la série d'Afalou s'expliquent par l'action sur un isolat de la dérive génétique et par le fait que le patrimoine héréditaire originel a pu être légèrement différent. La variabilité caractérisant chaque série est due à l'accumulation de petites modifications survenant à chaque génération.

La grotte de Taforalt, située dans le Maroc oriental, a livré de nombreux squelettes datant de l'Épipaléolithique.

Les crânes se caractérisent par leurs grandes dimensions, leur capacité crânienne aristencéphale, leur dolicho ou mésocranie, leur orthocranie et leur métriocranie (proche de la tapinocranie). La décroissance en longueur des arcs crâniens se fait le plus souvent dans l'ordre pariétal, frontal, occipital. Le front est presque toujours orthométope, très divergent et sténométope. Comme caractères descriptifs, nous signalerons l'aspect ovoïde ou pentagonoïde en vue supérieure et la forme « en maison » avec carène sagittale lorsqu'on le regarde par derrière, le développement de la glabelle (n[os] III à V de Martin), et celui de l'inion (n[os] 0 à 3 de Broca), le relief musculaire généralement bien marqué, le degré de fuite variable du front, l'absence de « chignon » à l'occipital qui dessine une courbe régulière, la grande fréquence des os wormiens (particulièrement dans la suture lambdoïde), l'incurvation le plus souvent moyenne de l'écaille temporale, la profondeur et l'allongement de la cavité glénoïde qui se trouve bordée par une apophyse post-glénoïde de développement variable.

La face se montre très large et basse (euryène, près des hypereuryènes), phénozyge, orthognathe. Les arcades zygomatiques se projettent latéralement et les os malaires ont un aspect robuste. Le nez est méso ou chamærhinien (2 fois sur 12 leptorhinien), les os nasaux saillants. Les orbites apparaissent restangulaires, surbaissées (chamæ ou mésoconques). La bosse canine existe mais la fosse du même nom n'est le plus souvent que peu indiquée. Le palais, vaste et profond, brachystaphylin, possède fréquemment un torus alvéolaire. L'arcade dentaire dessine une parabole.

Les mandibules ont de fortes dimensions, un corps élevé, un relief musculaire marqué, un menton fort et triangulaire. On constate un dimorphisme sexuel net.

Nos principaux résultats sont donnés dans le tableau I.

La majorité de ces caractères concordent avec ceux du type de Mechta, en particulier avec ceux de la série d'Afalou (Algérie). Cependant quelques différences s'observent entre ces deux groupes. Nous citerons, sur les crânes de Taforalt, l'absence de brachycrânes et de forme « en tente »

TABLEAU I.

	Hommes.				Femmes.			
	N.	W.	M.	S.	N.	W.	M.	S.
Capacité cr.	13	1445-1738	1647	69,56	5	1278-1469	1376	-
Long. max	14	188-206	194,6	5,58	8	177-188	182,7	3,70
Larg. max.	14	138-152	146,1	3,94	7	135-144	139,7	2,81
Front. min.	13	87-109	94,0	5,25	8	82-106	92,9	7,82
Front. max	11	118-128	122,4	2,74	7	113-122	117,7	3,33
H. Ba.-Br.	7	140-148	144,0	2,56	3	128-140	132,7	-
H. Po.-Br.	14	108-125	118,3	4,40	7	105-117	111,0	3,77
Arc frontal	14	115-140	128,6	6,25	7	110-131	120,7	6,88
Arc pariétal	15	121-153	136,7	7,49	9	119-136	128,1	5,66
Arc occipital	12	119-140	125,3	6,08	5	109-125	119,4	-
Corde frontale	14	103-123	113,7	5,17	7	98-114	105,7	5,26
Ep. bosse fr.	14	6-9	6,8	0,82	9	5-6	5,6	0,46
I. crânien hor	13	69,6-79,1	74,5	2,56	6	74,6-79,2	77,0	1,63
I. H/L au po	13	55,1-64,4	61,1	2,53	6	59,1-63,3	60,9	1,45
I. H/l au po.	14	72,9-86,7	81,4	4,15	6	76,4-83,3	79,1	2,27
I. fronto-par.	12	58,3-75,2	64,9	3,81	6	60,6-74,1	66,3	4,17
I. fr.-transv	10	71,9-89,3	77,3	4,55	6	72,3-85,1	79,1	4,03
I. courb. fr.	14	85,7-91,3	88,3	1,48	7	82,6-92,0	87,5	2,78
Larg. bizyg.	8	137-152	147,4	4,71	4	126-134	131,5	-
Larg. biorb	8	99-110	104,8	3,42	4	95-103	98,3	-
H. fac. sup.	11	65-74	68,6	2,53	5	61-65	62,6	-
Larg. orb. g.	7	42-46	43,7	1,39	4	40-44	41,5	-
H. orb. g	7	30-36	32,4	1,76	5	28-31	29,8	-
Larg. nez	9	22-31,5	28,5	2,78	5	24-30	26,7	-
H. nez.	10	47-59	54,0	2,99	5	44-52	49,4	-
Long. palais.	4	47-50	48,8	1,09	4	44-49	46,0	-
Larg. palais.	7	44,5-51,3	47,5	2,31	6	39,0-49,5	43,4	3,26
I. facial sup	8	44,1-49,6	46,4	1,85	4	46,3-48,4	47,8	-
I. cr.-fac. tr	8	96,1-108,5	102,3	3,79	4	92,0-99,3	95,3	-
I. orb. g.	7	65,9-81,8	74,4	4,74	4	65,9-77,5	73,1	-
I. nasal.	7	46,8-58,1	52,1	3,74	5	46,2-59,1	54,2	5,21
I. palatin	5	90,8-106,4	98,7	6,30	3	87,8-94,3	90,2	-
Long. mand.	13	104-121	114,3	4,46	13	92-113	103,7	6,33
Larg. bicond	8	117-138	128,8	6,34	7	117-126	119,7	3,45
H. en P_2-M_1	12	31-40	37,3	2,42	9	29-36	32,7	2,20

en vue postérieure, l'atténuation du relief musculaire, la moindre saillie glabellaire, la plus grande fréquence des os wormiens, les dimensions plus faibles du frontal dont l'arc sagittal est inférieur à l'arc pariétal, l'incurvation, dans son ensemble, plus accentuée de l'écaille temporale, la plus grande largeur de la face, la leptorhinie de certains nez.

En étudiant le squelette post-céphalique, nous avons observé le même phénomène : si la plupart des caractères sont comparables, certains ne le sont pas.

Mais ces derniers ne permettent pas de distinguer les deux séries. Il est incontestable qu'elles appartiennent au même stock racial. Les différences s'expliquent si l'on admet que chacune constitue un isolat, une unité panmictique, endogame et où, du fait de l'effectif restreint, une certaine consanguinité de « position » existe. L'action de la dérive génétique, qui fait varier au hasard la composition de la population à chaque génération, et le fait que le patrimoine héréditaire apporté par les individus à l'origine de chaque groupe, a pu ne pas être exactement le même au départ, chacun correspondant à une région différente de la courbe de fréquence des caractères dans l'ensemble de la population, sont à l'origine des divergences observées.

Dans de tels groupes, une mutation correspondant à un gène dominant voit la fréquence de ce dernier augmenter rapidement avec le temps. Nous avons trouvé, chez les Hommes de Taforalt, une illustration de ce phénomène, qui vient appuyer la notion d'isolat, avec une anomalie du sacrum consistant en une déhiscence des apophyses épineuses, fréquente surtout sur les dernières. Dans l'ensemble de la série, cette particularité se rencontre dans près de 50 % des cas et l'on constate que le pourcentage est plus élevé parmi les spécimens correspondant aux couches archéologiques les plus récentes.

La variabilité observée à l'intérieur de chaque série paraît en contradiction avec l'existence d'une population d'effectif limité et vivant pour ainsi dire refermée sur elle-même, car alors, l'augmentation, à chaque génération, des homozygotes aux dépens des hétérozygotes contribue à donner un aspect plus homogène au groupe. Mais il ne faut pas perdre de vue que les séries préhistoriques ne correspondent pas à une seule génération; la datation par le carbone 14 a indiqué que la grotte de Taforalt avait été habitée, à l'époque épipaléolithique, durant environ 1 500 ans. La composition, sous l'effet du hasard, se modifiant légèrement à chaque génération, ce sont les accumulations de ces petits changements, et non un métissage, qui sont responsables de la variabilité qu'on constate dans les caractères d'une série nord-africaine épipaléolithique donnée.

MYCOLOGIE. — *Sur la teneur en acides nucléiques des formes levure et mycélienne de* Sporotrichum schenckii. Note de M. **François Mariat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La phase levure de *Sporotrichum schenckii* présente un rapport ARN/ADN variant de 1,40 à 0,71. Ce fait oppose la « forme levure » de ce champignon aux levures vraies, pour lesquelles le rapport est sensiblement supérieur ainsi qu'à la phase filamenteuse du même *S. schenckii* qui présente un rapport de l'ordre de 9.

La forme levure de *Sporotrichum schenckii*, champignon pathogène dimorphique peut être obtenue *in vitro* sur un milieu chimiquement défini (1). Les deux phases de la croissance du champignon diffèrent essentiellement par leur aspect morphologique : la phase levure est caractérisée par des éléments unicellulaires bourgeonnants, la phase filamenteuse (ou mycélienne) par un mycélium cloisonné, sporulé. Cette différence morphologique traduit vraisemblablement des différences physiologiques et biochimiques importantes qu'il convient de préciser. Il nous a semblé qu'on pouvait tout d'abord étudier la teneur en acides nucléiques de chacune des phases. Cette Note rend compte des premiers résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Matériel et méthode. — La phase levure de *Sporotrichum schenckii* (souche I. P. n° 29) est obtenue dans le milieu suivant : KH_2PO_4, 0,45 g; Na_2HPO_4, 12 H_2O, 1,17 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,60 g; KCl, 1,00 g; arginine (nitrate), 1,00 g; glucose, 30 g; solution oligo-dynamique de Berthelot, X gouttes; thiamine, 1.10^{-6}; biotine, 1.10^{-9}; eau distillée, 1000 ml (pH 6,8).

Le milieu de culture contenu dans des fioles de Fernbach de 2 l à raison de 400 ml par fiole, est ensemencé par 10^5 germes/ml. Les fioles sont agitées à 35° sur un appareil donnant 100 oscillations/mn. Des prélèvements sont effectués aux 3e, 6e, 12e et 18e jours. Le matériel récolté, non tué, est filtré sur gaze, lavé à l'eau distillée par centrifugation puis traité par l'alcool éthylique à 70 %.

Pour obtenir le développement de la phase filamenteuse de *S. schenckii*, on utilise le milieu suivant : $(NH_4)_2 SO_4$, 1,5 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,5 g; KH_2PO_4, 1,5 g; glucose, 30 g; thiamine, 1.10^{-6}; solution de Berthelot, X gouttes; eau distillée, 1000 ml. Les cultures sont effectuées en boîtes de Roux de 1 l. Les 180 ml de milieu contenus par chaque boîte sont ensemencés à raison de 10^5 germes par millilitre de milieu. Les fioles de culture sont incubées à 30° sans agitation. Le mycélium formé est prélevé après 8 jours de culture. Les filaments, non tués, sont recueillis sur un filtre et lavés en faisant passer sur le filtre 1 l d'eau bidistillée. Ils sont ensuite broyés longuement au mortier puis traités par l'alcool à 70 %.

Sur chacun des matériels à nouveau homogénéisé par agitation en présence de billes de verre, on détermine le poids sec, la teneur en azote pro-

téique (NP) par la méthode de Kjeldahl, la teneur en acide ribonucléique (ARN) et en acide désoxyribonucléique (ADN) par la technique de Ogur et coll. (2). Les différentes manipulations sont effectuées à froid.

Résultats. — Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau. Les nombres représentent les moyennes de quatre mesures.

Évolution des constituants biochimiques cellulaires de la phase levure de Sporotrichum schenckii *et comparaison avec les teneurs de la phase mycélienne.*

	Phase levure				Phase filamenteuse
	3 jours.	6 jours.	12 jours.	18 jours.	8 jours.
Poids secs (mg) (*).	1,403	2,167	2,692	2,718	2,45
NP (µg) (*)	53,87	64,37	55,62	49,87	73,07
ARN (µg) (*)	17,03	16,39	12,39	7,94	70,61
ADN (µg) (*)	12,12	11,50	12,23	11,13	7,61
NP par mg de poids sec	38,40	29,70	20,66	18,35	29,82
ARN par mg de poids sec	12,13	7,56	4,60	2,92	28,82
ADN par mg de poids sec	8,64	5,31	4,54	4,09	3,11
ARN par µg d'NP	0,32	0,25	0,22	0,16	0,97
ADN par µg d'NP	0,22	0,18	0,22	0,22	0,10
ARN/ADN	1,40	1,42	1,01	0,71	9,28

(*) Moyennes de quatre mesures rapportées à 1 ml de culture.

Il est possible de résumer ainsi les résultats : Pour la phase levure de *S. schenckii*, les rapports ARN/ADN varient de 1,40 à 0,71. Ces faibles rapports opposent cette « phase levure » aux levures véritables telles que *Saccharomyces cerevisiæ* (rapport variant de 15 à 40), *Cryptococcus neoformans* (rapport 6), *Rhodotorula rubra* (rapport 5), ou à des organismes levures tels que *Candida albicans* [rapport variant autour de 10 (3)].

Ce même rapport ARN/ADN oppose également la phase levure de *S. schenckii* à la phase filamenteuse pour laquelle on obtient un rapport sensiblement supérieur (9,28) qui se rapproche d'ailleurs de celui des levures vraies.

Les différences morphologiques entre les deux phases de *S. schenckii* peuvent donc également s'exprimer en termes biochimiques traduisant probablement un équipement enzymatique différent.

(1) E. Drouhet et F. Mariat, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 506.

(2) M. Ogur, S. Minckler, G. et C. Lindegren, *Arch. Biochem. Biophys.*, 40, 1952, p. 175.

(3) L. Hirth, G. Lebeurier et E. Drouhet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3333.

(Service de Mycologie et de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'intervention de l'appareil de Golgi de certaines cellules radiculaires dans les phénomènes d'absorption des sels métalliques*. Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Lorsqu'on immerge des racines d'Oignon dans des sels de fer ou de manganèse, certains territoires cytoplasmiques des cellules superficielles deviennent riches en dictyosomes; des inclusions granuleuses et denses apparaissent au voisinage des saccules golgiens ou dans les vésicules qui les bordent.

La structure de l'appareil de Golgi diffère dans les assises externes et dans les autres cellules de la racine d'*Allium cepa* L. (Liliacées). Les dictyosomes des premières sont fréquemment pourvus d'ampoules volumineuses qui dilatent la région moyenne des saccules ou leur extrémité (*fig.* 1, *v. g.*). Ces ampoules sont claires ou recèlent un fin réseau légèrement osmiophile (*fig.* 2, *r.*) Leur taille mise à part, elles ressemblent aux petites vésicules dont elles semblent provenir On peut rapprocher ces ampoules des grosses vésicules définies dans les Flagellés [Grassé ([1])], dans certains cancers animaux [Haguenau et Bernhard ([2])], dans les îlots endocrines du pancréas [Dalton et Félix ([3])] et, d'une façon générale, dans les cellules douées d'une activité absorbante ou élaboratrice

Nous avons fixé par l'acide osmique tamponné de jeunes germinations d'Oignon après les avoir plongées dans des solutions de sulfate ferreux La concentration (N/150 à N/650) était ajustée de telle façon que la plupart des racines restantes continuent de croître après l'expérience. Les coupes ont été observées au microscope électronique.

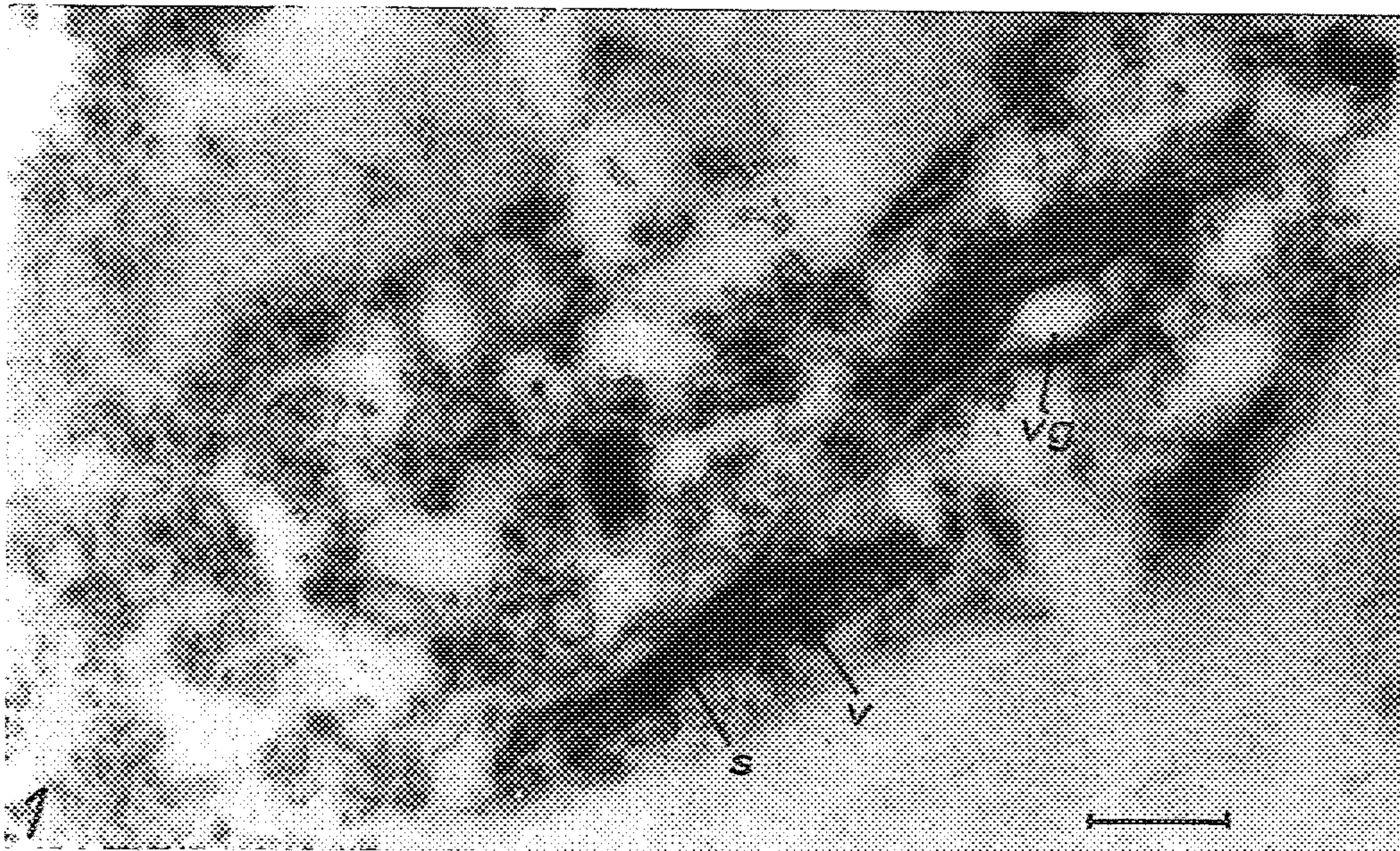
Les appareils de Golgi de quelques cellules deviennent très nombreux dans certains territoires cytoplasmiques (*fig.* 3 et 4). Des lamelles abondamment repliées, dont quelques-unes sont ergastoplasmiques (*fig.* 4, *e.*), s'amassent dans la même région. Les dictyosomes sont groupés, parfois polarisés, à l'inverse de ce qu'on observe normalement dans les végétaux où ils sont dispersés dans le cytoplasme [Buvat ([4])].

Le nombre des saccules de chaque dictyosome ne varie guère, comme d'ailleurs dans les témoins. L'absorption du sel métallique ne modifie pas cet état structural.

La technique de fixation et d'inclusion ne permet pas de conserver les sels absorbés sous leur forme initiale, mais les ions métalliques peuvent se retrouver dans les préparations, s'ils ont été incorporés par les processus métaboliques à des constituants cellulaires colloïdaux qu'ils rendent opaques aux électrons.

Or, seulement dans les pièces traitées, des inclusions granuleuses denses se rencontrent à proximité des amas de dictyosomes (*fig.* 3, 4, 5, *i. g.*). D'autres, isolées ou groupées (*fig.* 4, *i.*), ont un contenu moins sombre; il est difficile de dire si elles dépendent réellement d'un appareil de Golgi ou si

PLANCHE I.



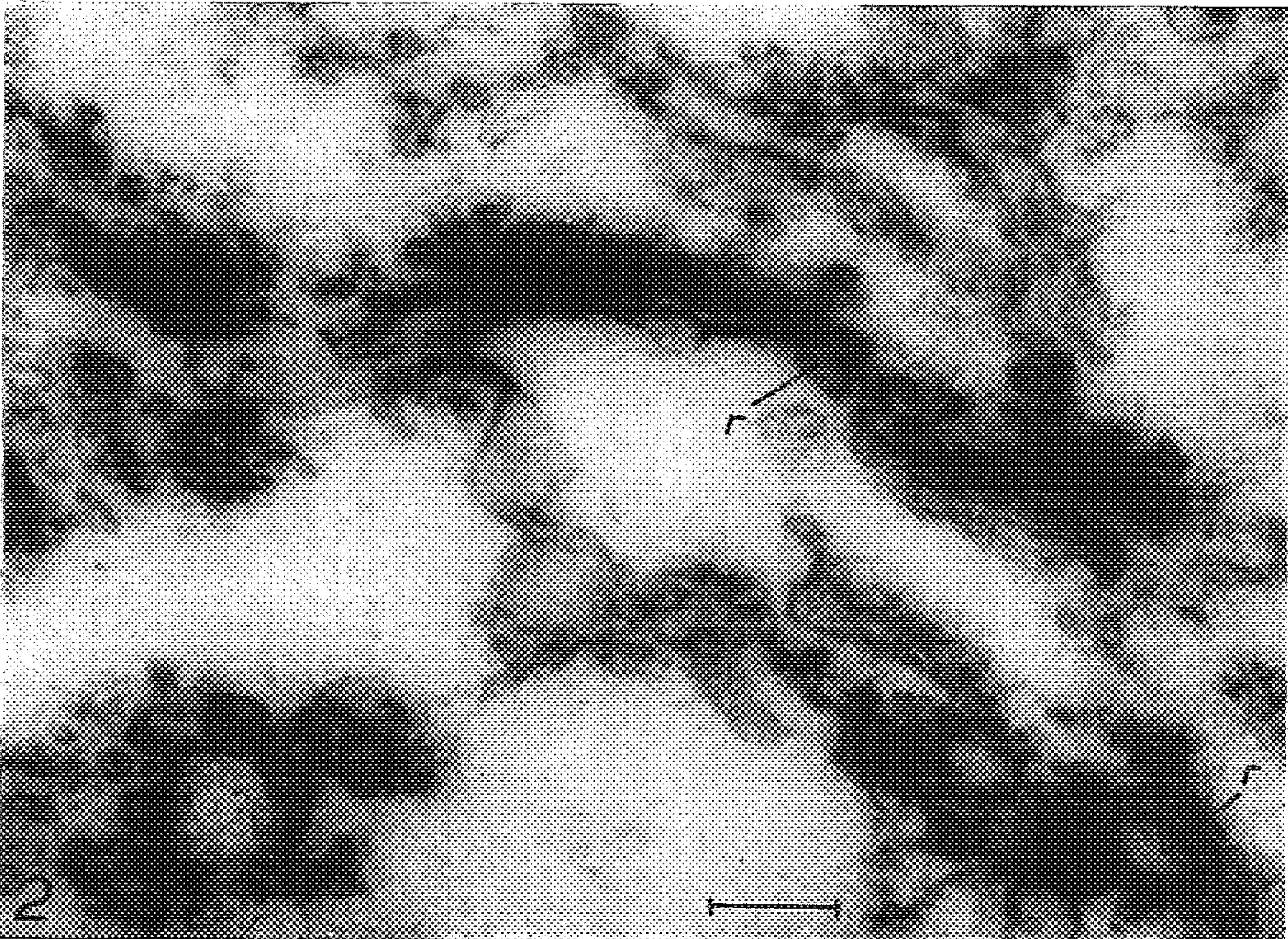
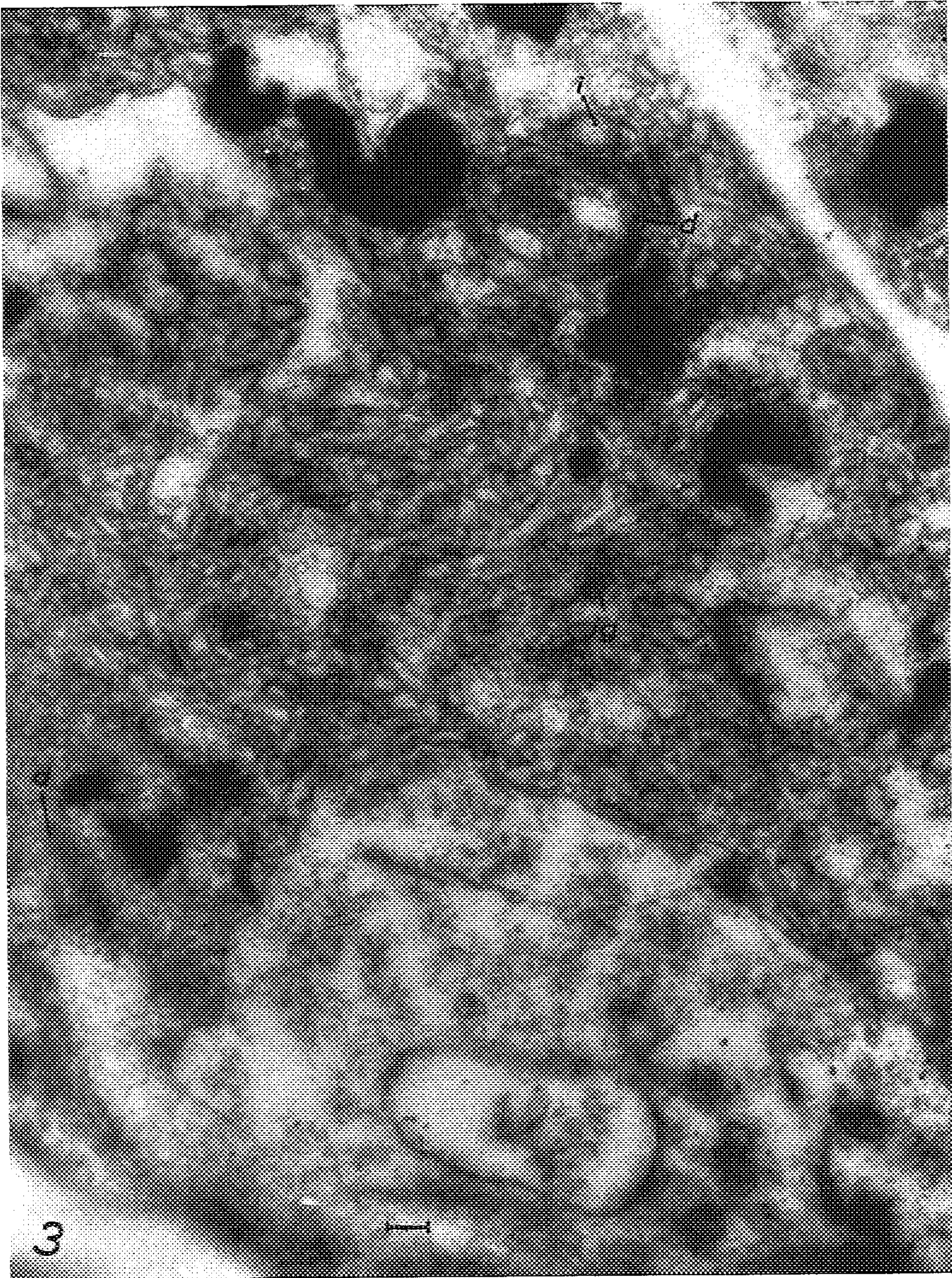


PLANCHE II.



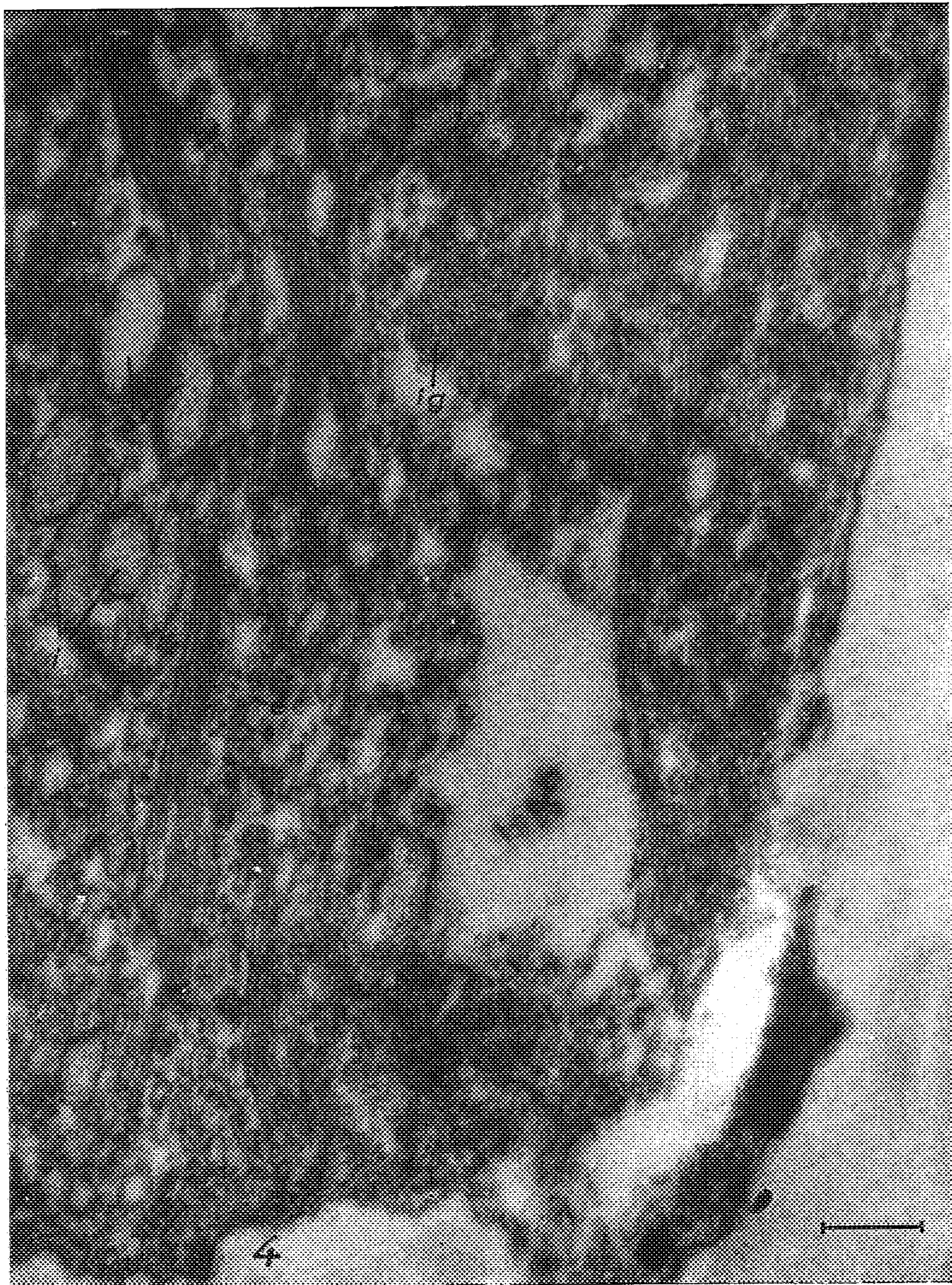
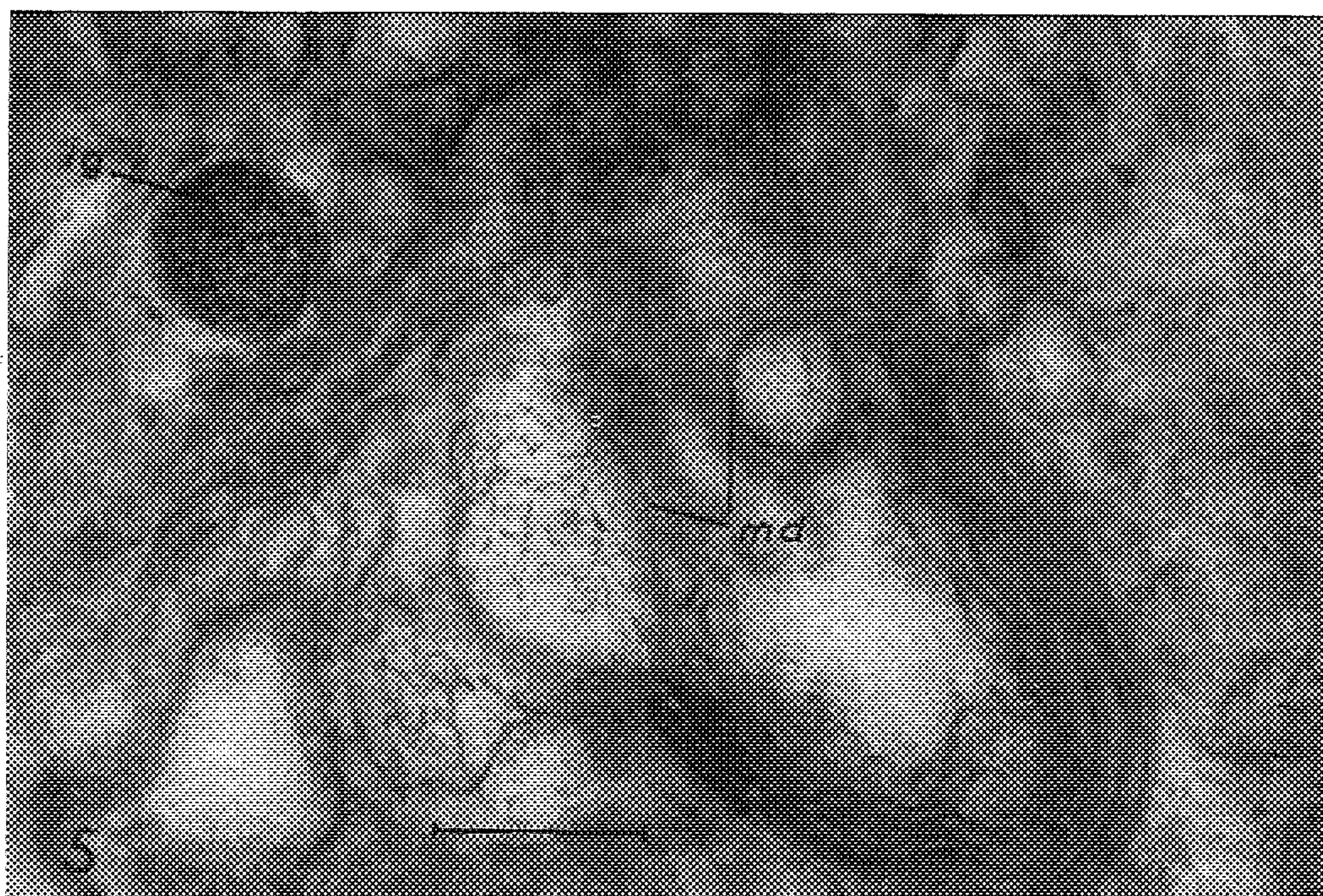
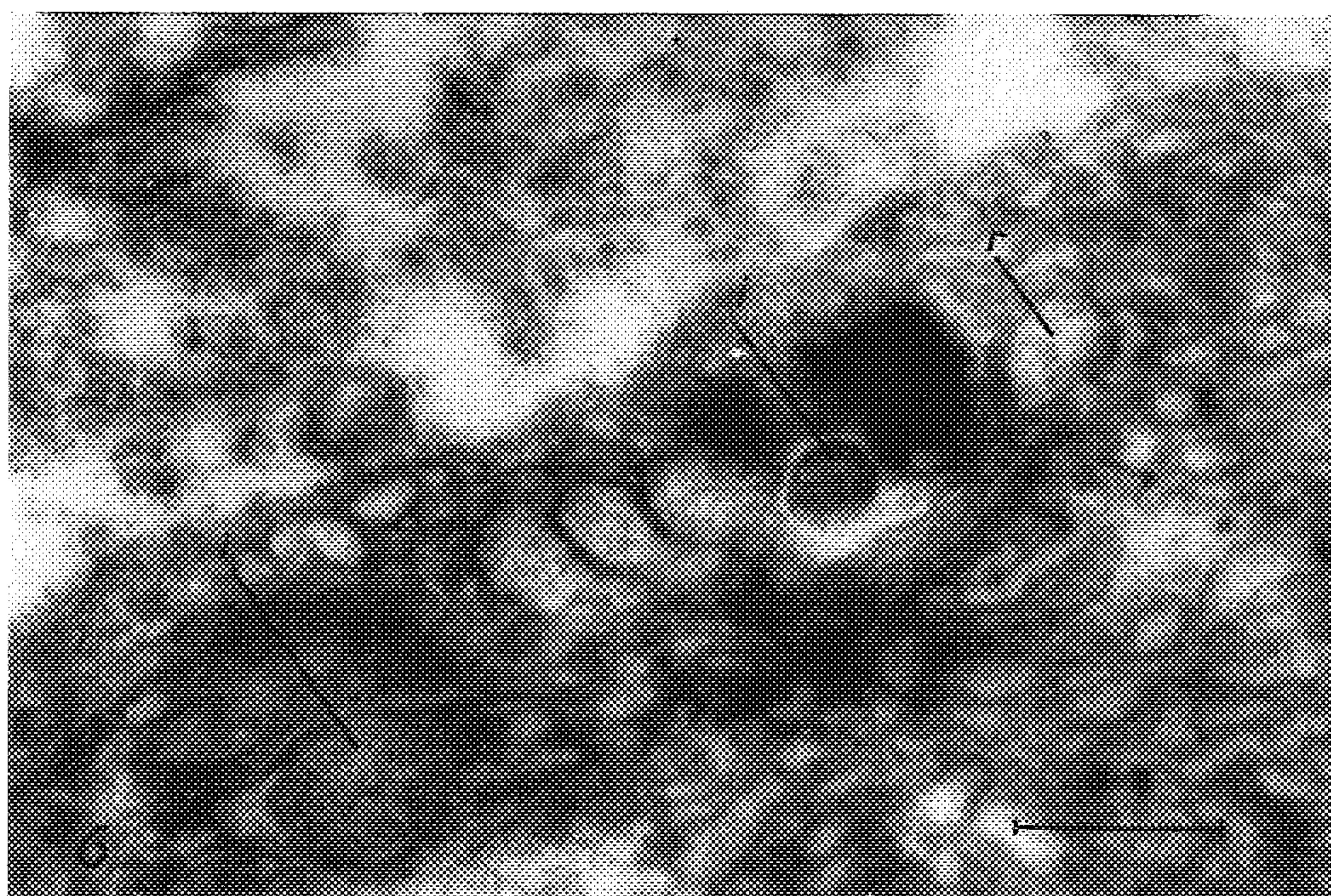

a
4

PLANCHE IV.





elles lui sont simplement accolées (*fig.* 6, *i.*). Enfin, il en est dont la paroi est manifestement en continuité avec les bords d'un saccule golgien; elles ne contiennent qu'un délicat réseau peu osmiophile (*fig.* 4, 5, 6, *r.*).

Si la plupart de ces inclusions sont entourées d'une membrane simple, certaines en possèdent une double (*fig.* 5, *m.d.*), comme la pellicule ectoplasmique. Nous ne pouvons pas actuellement préciser avec sûreté l'origine et l'évolution de ces inclusions.

Ces images sont rares, bien que retrouvées au cours de multiples expériences. Dans les cas où il a été possible de s'en assurer, les cellules en cause appartenaient aux assises superficielles voisines du méristème. Par contre, les dictyosomes des autres cellules ne diffèrent pas des témoins. Leurs vésicules demeurent dépourvues d'inclusions internes osmiophiles.

Des granules analogues apparaissent quand les racines vivent temporairement dans une solution de citrate de fer ou de sulfate de manganèse.

Il apparaît évident que l'appareil de Golgi des cellules précédentes participe à l'absorption des sels métalliques et à leurs transformations.

Explication des figures.

Fig. 1 et 2. — Dictyosomes de cellules superficielles dans la racine d'une plantule d'Oignon témoin (séjour d'une heure dans l'eau de source).

Fig. 1. — L'un (*à gauche*) possède seulement des saccules aplatis (*s.*) terminés par de petites vésicules (*v.*). L'autre (*à droite*) est pourvu d'une vésicule claire, plus grosse (*v. g.*).

Fig. 2. — Certaines vésicules golgiennes présentent un fin réseau (*r.*) légèrement sombre aux électrons.

Fig. 3. — Cellule méristématique d'une racine semblable ayant plongé pendant 30 mn dans une solution de sulfate ferreux (N/150). D'abondantes structures lamellaires se sont édifiées, parmi lesquelles on reconnaît des dictyosomes typiques (*d.*). *i. g.*, inclusions granuleuses; *i.*, inclusion moins dense, accolée à un appareil de Golgi.

Fig. 4. — Région cytoplasmique dans le méristème d'une racine d'Oignon ayant absorbé du sulfate ferreux (N/150) pendant 1 h. Les nombreux dictyosomes, polarisés, possèdent de volumineuses ampoules dont le contenu est légèrement granuleux (*a.*). Sans rapports évidents avec des appareils de Golgi, existent d'autres inclusions granuleuses (*i. g.*). Quatre vésicules à contenu assez dense (*i.*) suggèrent, par leur disposition, des relations avec un dictyosome dont elles auraient été séparées par la coupe. *e.*, longues travées ergastoplasmiques.

Fig. 5. — Après une demi-heure dans la solution de sulfate ferreux (N/150). *i. g.*, nodule dense, à contenu granuleux. Des ampoules volumineuses, avec une membrane double (*m. d.*) et contenant un délicat réseau sont en rapport avec un appareil de Golgi.

Fig. 6. — Deux dictyosomes après la pénétration du sel de fer. Des inclusions à contenu assez dense (*i.*) leur sont accolées. Les grosses vésicules dont la paroi est manifestement en continuité avec celle des saccules ne montrent qu'un fin réseau (*r.*) peu osmiophile.

Le trait placé en bas de chaque photographie représente 0,2 μ.

Par leur répartition et leur comportement avec les dictyosomes, les vésicules à contenu granuleux et dense diffèrent des formations ergastoplasmiques qui existent normalement dans les témoins et ont été considérées comme des « lysosomes » (5). L'aspect général de ces inclusions présente pourtant des ressemblances frappantes.

Au total, nous avons produit expérimentalement, dans les cellules méristématiques externes de la racine d'*Allium cepa*, des modifications infrastructurales du cytoplasme concernant l'appareil de Golgi, les membranes ergastoplasmiques et leurs rapports avec des enclaves particulières, entourées elles-mêmes d'une membrane simple ou double.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 858.
(2) *Arch. Anat. Microsc. exp.*, 44, 1955, p. 27.
(3) *Symp. Soc. Exper. biology*, 10, 1957, p. 148.
(4) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2157.
(5) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2028.

(*Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le rôle du phosphore dans les limbes du Maïs.* Note (*) de MM. **Jules Carles** et **Jean Calmes**, présentée par M. Raoul Combes.

Le phosphore, qui intervient dans de très nombreuses réactions du métabolisme intermédiaire, est nécessaire pour la croissance de la plante, mais ne saurait exciter cette croissance, car il n'est absorbé qu'au fur et à mesure des besoins.

Notre étude a porté sur un ensemble de pieds de Maïs hybride. Quatre types de culture ont été réalisés : la première était convenablement pourvue en engrais, la deuxième manquait d'azote, la troisième manquait de phosphore et la quatrième manquait de potassium ([1]). Azote, phosphore, potassium, magnésium et calcium ont été dosés dans la tige, les gaines et les limbes de tous ces pieds à différents stades de la croissance : six semaines après les semailles, alors que le jeune pied pèse environ 30 g (stade I), et avant la sortie de l'épi mâle, alors que le poids d'un pied bien approvisionné atteint environ 300 g (stade II).

Au stade I l'effet des carences se manifeste à peine; au stade II, en revanche, il apparaît nettement. La moyenne des dosages, en milliéquivalents pour 100 g de poids frais, sur les trois feuilles les plus grandes qui se situent au centre de la tige, dans la région où apparaîtra l'épi femelle et sur les parties correspondantes, donne les résultats suivants :

			Partie du limbe.		
	Tige.	Gaines.	Bas.	Milieu.	Haut.
Quantité en milliéquivalents :					
d'azote :					
Pied normal	10,1	12,1	31,7	65,5	77,0
» carencé en potassium	13,0	13,6	33,2	59,0	75,0
» » azote	13,2	9,3	23,0	47,0	62,0
» » phosphore	17,0	14,7	44,5	65,0	77,0
de phosphore :					
Pied normal	1,84	1,48	6,80	7,79	8,59
» carencé en potassium	2,62	1,97	5,97	8,21	8,59
» » azote	1,94	1,63	4,11	5,67	7,27
» » phosphore	1,50	1,66	4,07	5,64	6,75

Ce tableau fait apparaître une liaison assez nette entre l'azote et le phosphore, une différence aussi, car la plante peut stocker l'azote, mais ne stocke pas le phosphore. La plante carencée en azote a un taux de phosphore très faible; même si le sol est bien approvisionné en phosphore, elle ne l'absorbe pas, puisqu'elle ne peut l'utiliser. La plante carencée en phosphore a un taux très faible de cet élément, mais son taux d'azote est normal et dépasse même la normale; la plante a absorbé de l'azote en excès, qu'elle ne peut utiliser par manque de phosphore.

Ces mêmes dosages pour les feuilles jeunes du haut du pied et les feuilles plus âgées du bas, donnent des nombres analogues aux précédents pour l'azote et le phosphore, ce qui implique la migration rapide et uniforme de ces éléments; toutefois, les carences sont moins visibles dans les feuilles jeunes car elles disposent, même chez les pieds carencés, d'un taux d'ions minéraux voisin de la normale.

Si nous considérons uniquement le taux de phosphore dans les limbes au stade II, nous découvrons deux groupes de valeurs : celui des pieds normaux ou des pieds carencés en potassium dont le taux moyen pour l'ensemble des limbes est 7,70, et celui des pieds carencés en azote ou en phosphore dont le taux moyen est 5,50. Ces deux groupes de valeurs nettement différentes impliquent un lien étroit entre le phosphore et l'azote. Nous pouvons d'ailleurs faire les mêmes constatations dans les gaines, mais les taux sont plus faibles : 2,60 pour les pieds normaux ou carencés en potassium, 1,90 pour les pieds carencés en phosphore ou en azote. Une dépression, correspondant aux gaines du centre de la tige, s'explique sans doute par les besoins en phosphore plus grands dans cette région centrale qui porte l'épi femelle.

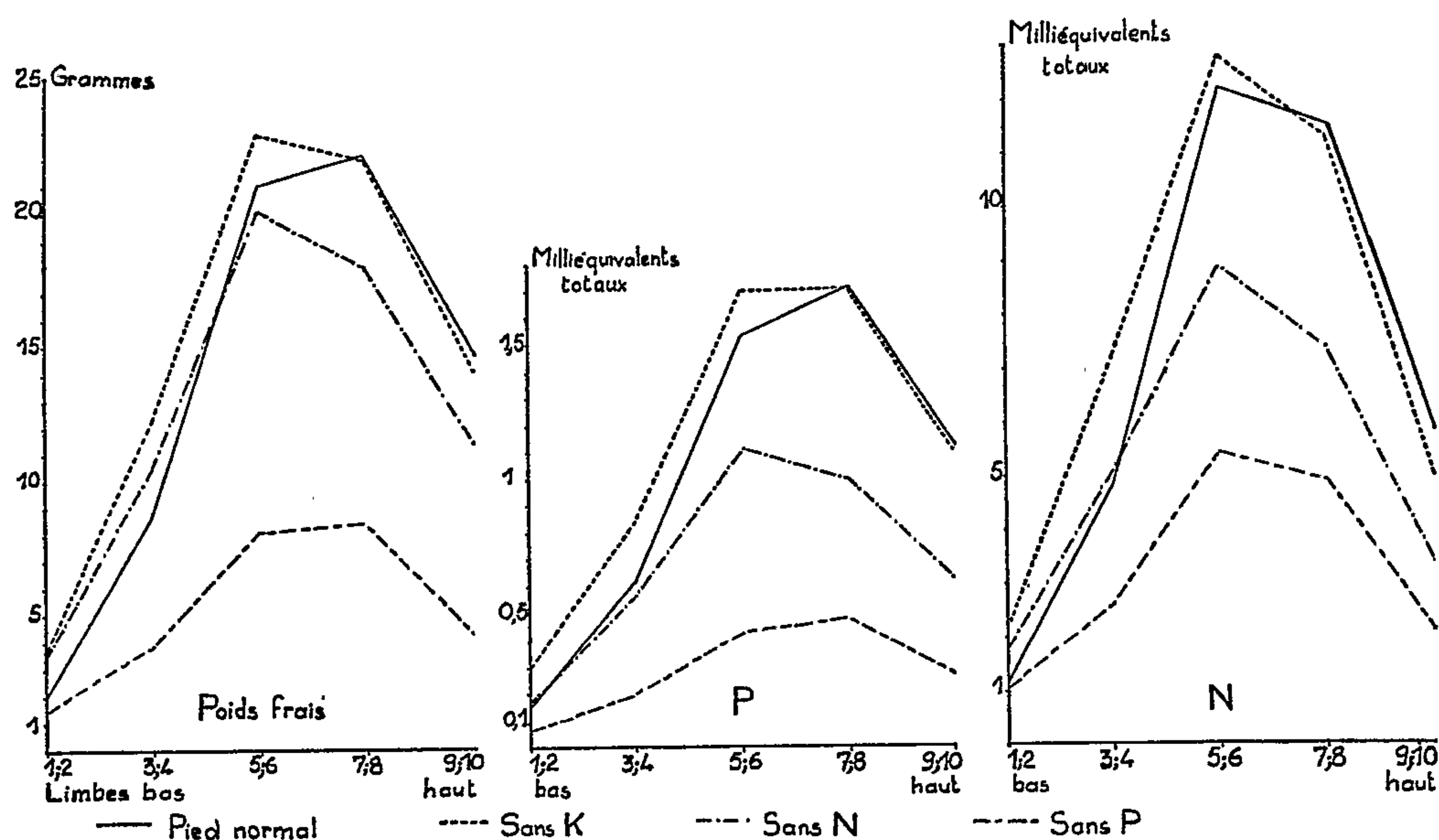
Ces résultats se précisent par l'étude des quantités totales de phosphore et d'azote contenues dans les divers limbes du pied au stade II. Les limbes ont été groupés deux par deux; les valeurs sont exprimées en milliéquivalents, et l'addition des nombres placés sur une même ligne horizontale donne le total des milliéquivalents contenus dans l'ensemble des limbes du pied.

	Limbes d'une tige de Maïs				
	du bas.	du milieu.			du haut.
Quantité en milliéquivalents :					
d'azote :					
Pied normal	1,14	4,80	12,20	11,50	5,80
» carencé en potassium	2,20	7,20	12,80	11,30	4,94
» » azote	1,80	5,10	8,86	7,38	3,34
» » phosphore	1,05	2,62	5,45	4,90	2,08
de phosphore :					
Pied normal	0,153	0,620	1,527	1,718	1,126
» carencé en potassium	0,304	0,845	1,700	1,717	1,116
» » azote	0,167	0,563	1,113	1,043	0,636
» » phosphore	0,068	0,203	0,428	0,485	0,288
Poids frais en grammes :					
Pied normal	1,95	8,75	21,0	22,10	14,70
» carencé en potassium	3,72	12,31	22,90	22,0	14,10
» » azote	3,65	10,50	20,0	18,0	11,40
» » phosphore	1,48	3,86	8,15	8,43	4,34

Dans les graphiques correspondants où nous portons en abscisse les divers limbes, en commençant par ceux du bas, et en ordonnées les quantités totales, les trois groupes de courbes ont la même allure générale, et

nous permettent de retrouver le lien d'interdépendance déjà signalé entre le phosphore et l'azote : une carence en azote entraîne une baisse de phosphore, et une carence en phosphore entraîne une baisse de l'azote. Le manque d'azote empêche l'absorption du phosphore, même si le sol est convenablement approvisionné, et *vice versa* le manque de phosphore empêche toute entrée importante d'azote.

De plus, une relation très nette apparaît entre le phosphore et le poids frais des limbes. Sans phosphore, la croissance est très réduite; dès que le



phosphore est présent, la croissance est quasi normale dans tous les cas, même si la plante manque d'un autre ion minéral. Dans le pied qui manque d'engrais azotés, par exemple, la croissance est presque normale, sauf pour les limbes du haut de la tige; la quantité de phosphore est, par contre, assez faible. Les synthèses végétales font intervenir de nombreux composés phosphorés; si la plante manque d'azote, les synthèses de protides sont réduites au minimum, ce qui diminue d'autant les besoins en phosphore et sa pénétration.

Le phosphore apparaît donc comme un élément très mobile et qui migre très vite mais que la plante absorbe seulement au fur et à mesure de ses besoins; il abonde surtout dans les limbes et les tissus jeunes en plein développement où il intervient dans les réactions de la photosynthèse et de la protéogenèse grâce auxquelles s'effectue la croissance de la plante.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) Toutes ces cultures ont été réalisées par MM. L. Soubiès et R. Gadet à la Station Agronomique de l'Office national industriel de l'azote.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytophotométrique des protéines* — SH *nucléolaires de la racine de Jacinthe; répartition précise de ces composés au sein du nucléole.* Note (*) de M. **Louis Albertini**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La réaction de coloration des protéines —SH par le chlorure de néotétrazolium, après une fixation au formol salé du matériel d'étude, peut servir à faire des estimations quantitatives comparées en utilisant la méthode cytophotométrique. La localisation des protéines —SH nucléolaires ainsi que leur rapport avec l'acide ribonucléique sont ensuite précisés.

La coloration des protéines —SH par le chlorure de néotétrazolium (Cl NTZ) est couramment appliquée depuis que les modalités techniques ont été précisées par Findlay [1] et Gomori [2]. Je me suis attaché, en utilisant comme matériel expérimental la zone d'élongation des racines de Jacinthe :

1° à montrer la validité de l'utilisation d'une telle réaction du point de vue quantitatif *in situ*;

2° à étudier avec précision la répartition des protéines —SH au sein du nucléole.

Parmi les fixateurs essayés, j'ai retenu le formol salé (formol à 40 % : 10 ml; eau salée à 7 % : 90 ml) qui s'est montré satisfaisant tant au point de vue cytologique qu'au point de vue cytochimique; en effet, ce mélange fixateur permet une bonne fixation de l'ensemble cellulaire, tout en conservant aux groupements —SH leur réactivité fonctionnelle.

1. *La réaction au chlorure de néotétrazolium* (Cl NTZ) *s'est avérée valable du point de vue quantitatif.* — L'étude cytophotométrique de nucléoles, pris dans la même zone d'élongation, et colorés, les uns au DDD [3], d'autres au Cl NTZ, a permis de tracer les deux graphiques suivants :

La réaction au DDD est bien connue et suit la loi de Beer; on peut donc écrire $M = k \times S \times d_1$, M étant la quantité de protéine — SH du nucléole, S la surface de projection du nucléole sur l'écran de l'histophotomètre, d_1 l'extinction (en densité optique) et k une constante.

Puisque d_1 est constant, on peut écrire $M = k \times S$, relation qui exprime ici la loi de Beer, et que la figure 2, relative au Cl NTZ, traduit aussi, à un facteur de proportionnalité près. La loi de Beer est donc observée par la coloration au Cl NTZ des —SH protéiques *in situ.*

2. *Répartition précisée des* —SH *protéiques dans le nucléole; relation avec l'acide ribonucléique et la synthèse protéique cytoplasmique.* — Les nucléoles de la zone d'allongement de la racine de Jacinthe, traités au Cl NTZ, apparaissent colorés à leur périphérie; leur centre est vacuolisé et peu coloré. Cette vacuolisation est d'autant plus importante que le nucléole

est plus grand. Les protéines —SH du nucléole sont situées, en quelque sorte, dans une enveloppe périnucléolaire qu'on peut appeler *zone cortico-nucléolaire*; l'unité de surface de cette enveloppe a une teneur constante et déterminée en —SH protéiques, quelle que soit la taille du nucléole (M/S = k = Cte).

Zagury ([4]), étudiant la localisation histochimique de l'acide ribonucléique, des protéines —SH et des lipides dans le nucléole de méristème de Jacinthe, a montré qu'il existe un véritable complexe lipo-ribonucléoprotéidique à groupements —SH dans la zone corticonucléolaire; l'acide ribonucléique se trouve donc intimement lié aux protéines —SH. D'autre part, Vincent ([5]), étudiant le nucléole d'ovocyte d'Étoile de mer, a montré

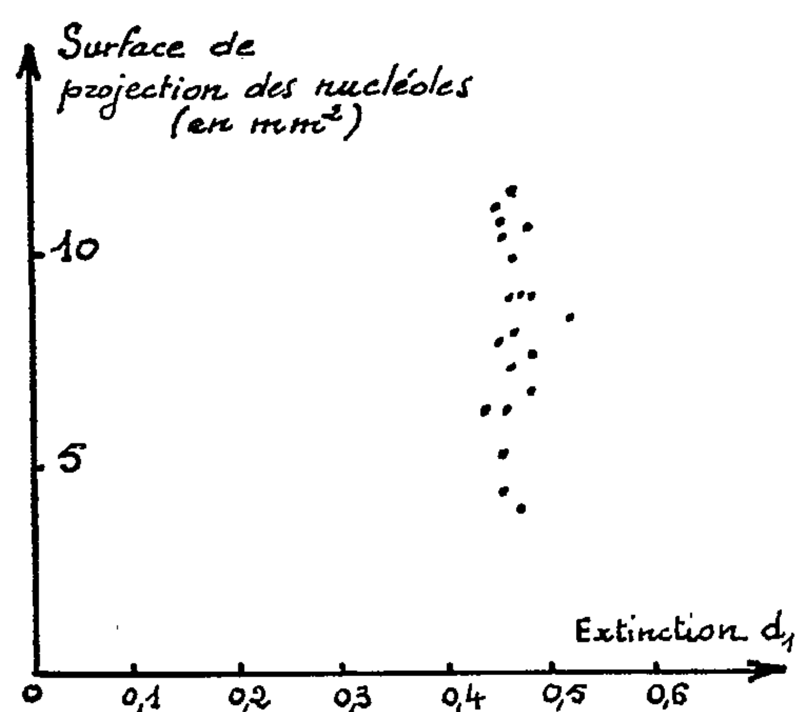


Fig. 1 (D.D.D.)

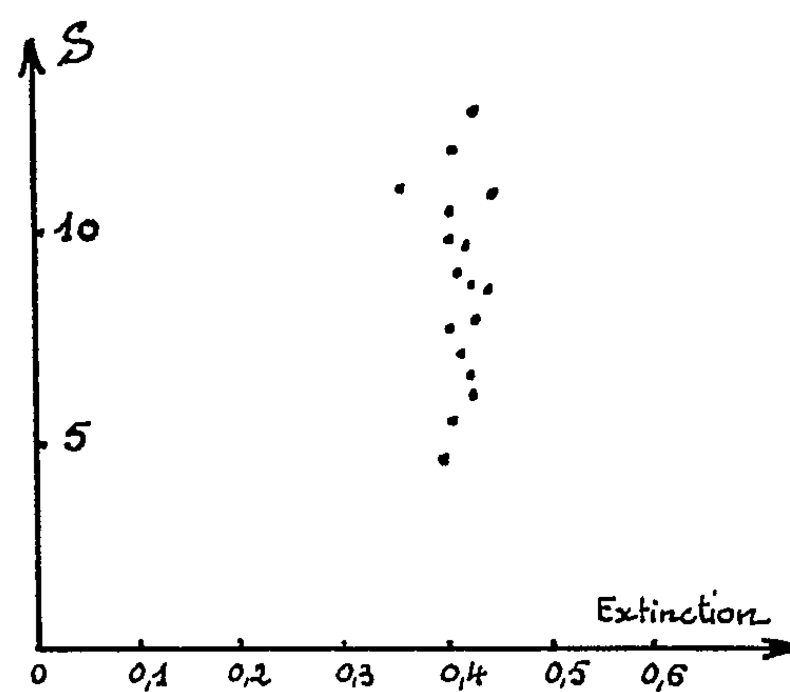


Fig. 2 (ClN.T.Z)

que la teneur en acide ribonucléique (non la concentration) est proportionnelle à la surface de la pseudo-sphère nucléolaire et que cette teneur croît proportionnellement à l'augmentation de la surface nucléolaire (relation identique à celle que j'ai trouvée pour les —SH).

En tenant compte des résultats de Zagury et de Vincent, il ne semble pas osé d'avancer qu'il existe, dans un tissu d'une espèce donnée, quel que soit son état physiologique, un rapport constant entre la teneur en acide ribonucléique et celle en —SH protéiques du nucléole.

Caspersson ([6]), après de nombreuses observations de cellules, a conclu qu'il existe une corrélation entre le volume du nucléole, sa teneur en acide ribonucléique et la synthèse protéique du cytoplasme; d'après Caspersson, cette corrélation indique une association intime entre l'acide ribonucléique nucléolaire et la synthèse protéique. Nous pouvons tenter d'améliorer ce schéma et énoncer : il existe une corrélation positive entre la surface du nucléole, sa teneur en acide ribonucléique, sa teneur en —SH protéiques et la synthèse des protéines cytoplasmiques.

La teneur en —SH protéiques et en acide ribonucléique de l'unité de surface corticonucléolaire étant constante, quelles que soient les dimensions du nucléole, l'augmentation de la protéosynthèse cytoplasmique est liée à un accroissement concomitant de la surface corticonucléolaire; les teneurs en acide ribonucléique et en —SH protéiques de la zone cortico-nucléolaire augmentent, bien que les concentrations en acide ribonucléique et en —SH protéiques diminuent. Autrement dit, c'est l'importance de la surface du nucléole, mieux que celle de son volume, qui traduit l'importance de la protéosynthèse cytoplasmique.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) G. H. FINDLAY, *J. Histochem. Cytochem.*, 3, 1955, p. 331-338.
(2) G. GOMORI, *Quart. J. micr. Sc.*, 97, 1956, p. 1-9.
(3) E. J. CAFRUNY, H. S. DI STEFANO et A. FARAH, *J. Histochem. Cytochem.*, 3, 1955, p. 354-359.
(4) D. ZAGURY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1827.
(5) W. S. VINCENT, *Int. Rev. Cytol.*, 4, 1955, p. 269-298.
(6) T. CASPERSSON, *Cell growth and cell function*, 1950.

GÉNÉTIQUE. — *L'hétérocaryose des diplontes d'origine monosporique d'un Basidiomycète amphithalle démontrée par le « phénomène de Buller ».* Note (*) de Mlle **Denise Lamoure**, présentée par M. Roger Heim.

L'auteur a pu reconnaître la tétrapolarité de *Marasmius limosus* Q. malgré de nombreuses copulations illégitimes. La diploïdisation d'haplontes par des diplontes d'origine monosporique prouve indirectement l'hétérocaryose de ces derniers et plaide en faveur de l'hypothèse de la dislocation du dicaryon, surtout dans nombre de confrontations incompatibles où il se forme un mycélium à fausses boucles.

Dans une Note antérieure [1], nous rendions compte des premiers résultats d'expériences entreprises pour déterminer la polarité de *Marasmius limosus* Q., bisporique amphithalle.

Les travaux poursuivis depuis dans le même but nous permettent aujourd'hui d'affirmer que cette espèce amphithalle est bien *tétrapolaire* : ayant en effet répété les confrontations plusieurs fois pendant trois ans, nous avons vu se préciser les affinités sexuelles des haplontes, et même pour ceux de la souche 12 où les résultats des confrontations ne s'intégraient bien, ni dans un cadre de bi-, ni dans un cadre de tétrapolarité, nous avons pu reconnaître quatre groupes distincts.

Après trois ans et neuf mois de culture sur milieux synthétiques, les haplontes manifestent toujours la même aptitude à faire des *copulations illégitimes* caractérisées par la formation de fausses boucles et de crochets. En ce point, leur comportement diffère notablement de celui des haplontes de *Coprinus fimetarius* Fr. étudié par A. Quintanilha, qui rapporte : « quand on fait des croisements de mycéliums de cinq jours, les copulations illégitimes apparaissent dans toutes les tétrades » mais elles disparaissent « quand on répète ces croisements deux mois plus tard ».

Les souches 4 et 12 provenant d'endroits peu éloignés, nous avons eu la chance qu'elles aient en commun deux gènes de polarité, comme le montre le tableau suivant qui résume les résultats des confrontations entre tous les haplontes disponibles de ces deux souches, rangés pour chacune en quatre groupes deux à deux complémentaires.

La formation de vraies boucles (+) indique que les haplontes confrontés n'ont aucun facteur de polarité commun. La formation de fausses boucles ou de crochets (cr) révèle une copulation illégitime, c'est-à-dire, pour adopter la terminologie usuelle, la communauté du seul facteur B. Les résultats négatifs signifient que les haplontes confrontés ont au moins un facteur commun sinon les deux.

Appelant B_1 le facteur commun responsable des copulations illégitimes, nous pouvons aisément *déduire* des résultats précités les formules des divers haplontes, telles que le lecteur peut les trouver à droite et en bas du tableau.

On sait que le « phénomène de Buller » consiste en la diploïdisation d'un mycélium haploïde par un mycélium diploïde. La réalisation de ce phénomène par les monospermes diploïdes de ce Marasme amphithalle confrontés avec des haplontes de constitution factorielle connue est riche en enseignements.

Les résultats de ces confrontations nous apprennent que les *diplontes d'origine monosporique sont de deux types dans un même carpophore :* leur stock nucléaire diploïde est donc porté par deux noyaux différents dont nous avons pu déterminer les formules. Nous avons donc là une preuve indirecte de l'*hétérocaryose des monospermes diploïdes.*

Souche 12

Souche 4	A_1B_3, A_3B_1		A_1B_1, A_3B_3		
	–	cr	–	+	A_1B_1
	+	+	+	+	A_2B_2
	–	+	–	+	A_1B_2
	+	cr	cr	+	A_2B_1

D'autre part, nos résultats apportent une contribution à la connaissance du mécanisme du « phénomène de Buller » puisqu'ils impliquent la *dislocation du dicaryon du monosperme diploïde par la participation de l'un de ses noyaux à la formation* du dicaryon *du nouveau diplonte. Cette dislocation est particulièrement spectaculaire dans le cas des confrontations incompatibles* faisant intervenir un haplonte A_1B_1 par exemple et un diplonte d'origine monosporique ($A_1B_3 + A_3B_1$) par exemple, où la diploïdisation de l'haplonte s'est souvent produite par réalisation de *copulations illégitimes* se signalant à nos observations par la présence de *fausses boucles* et de crochets.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2643.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évolution des anions organiques et des cations dans les organes de la vigne.* Note (*) de M. **Gilles Ribereau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des analyses de jus d'extraction des différents organes de ceps de vigne déracinés ont permis de suivre l'évolution au cours de la maturation de certaines substances, en particulier des acides tartrique, malique et citrique et d'apporter des précisions sur leurs lieux de synthèses.

Après les études de E. Peynaud [1], [2], nous avons suivi en 1958, l'évolution au cours de la maturation du raisin des ions organiques et minéraux dans les divers organes d'un cep de vigne à la floraison, la véraison et la maturité (ceps de Merlot de six ans).

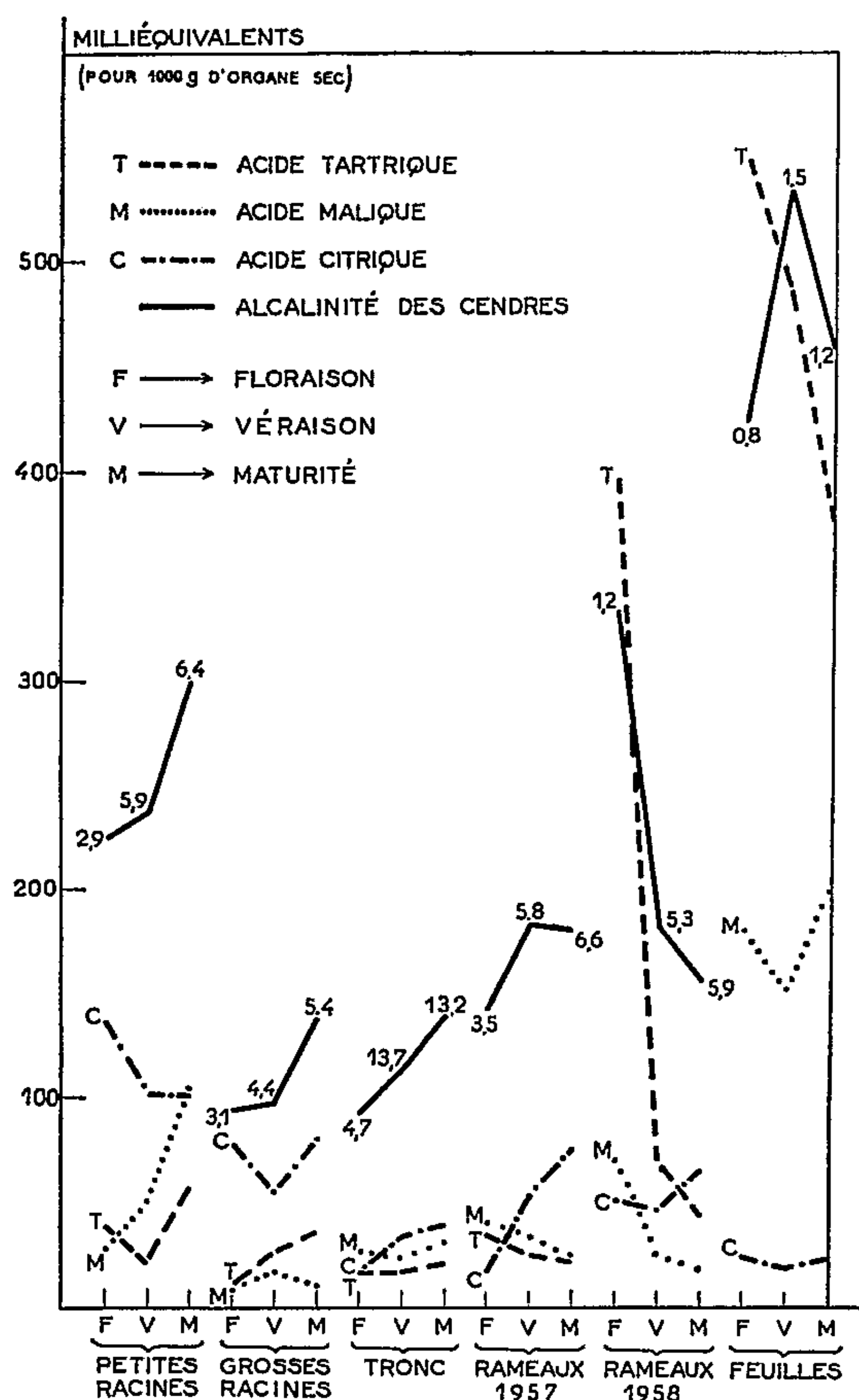
Les différentes parties aériennes et souterraines du cep ont alors été séparées et coupées en petits fragments; on a distingué les rameaux de l'année et les rameaux de l'année précédente, les grosses racines et les petites racines, ces dernières d'un diamètre inférieur à 2 mm. Aussitôt on a procédé à l'extraction des cations et des anions par infusion dans l'eau à 120° pendant 10 mn. On n'extrait certainement pas ainsi la totalité des ions, mais on ne cherche pas à comparer d'un organe à l'autre les taux absolus des acides, d'autant plus que les résultats dépendent profondément de la proportion de matière ligneuse de l'organe; par contre, on peut comparer les proportions respectives des différents acides et le sens de leurs variations de la floraison à la maturité.

Le graphique donne, pour chaque organe et aux trois époques envisagées, exprimées en milliéquivalents pour 1000 g de matière sèche, les concentrations totales (libres + salifiées) de chacun des trois acides organiques existant dans la baie (tartrique, malique, citrique) et l'alcalinité des cendres qui représente à de faibles corrections près le total des acides organiques salifiés. On sait que les organes autres que la baie, surtout les racines [3], renferment d'autres acides organiques, qui expliquent le déficit, de 30 % en moyenne, constaté dans nos bilans.

Acide tartrique. — L'acide tartrique domine de beaucoup dans les feuilles et diminue dans le temps, ce qui est conforme aux observations de Peynaud [2]; il domine aussi à la floraison dans les rameaux de l'année et par la suite diminue très fortement. Par contre, son taux est toujours faible dans les autres organes. Il est donc probable que l'acide tartrique est élaboré dans les feuilles de bonne heure, avant la floraison, d'où il est distribué dans tout le cep. Ensuite sa synthèse diminue et ne compense plus sa combustion et sa migration. On sait que la vigne est la seule plante européenne ayant un taux important d'acide tartrique.

Acide citrique. — Tout au contraire de l'acide tartrique, l'acide citrique, présent à très faible taux dans les baies et dans les feuilles comme on le

sait [(1) et (2)], domine nettement dans les racines, tandis que son taux est moyen dans le tronc et les rameaux. Sa proportion par rapport aux autres acides s'abaisse brusquement et fortement en comparant la composition des rameaux de l'année à celle des feuilles. Il est donc probable que l'acide citrique est synthétisé dans les racines et transporté dans les feuilles où il pourrait être, par un mécanisme particulier à la vigne, un précurseur de



Évolution des anions organiques dans les différents organes d'un cep de vigne en 1958. (Les nombres en regard des valeurs de l'alcalinité des cendres donnent le rapport S/L des acides organiques salifiés aux acides organiques libres.)

l'acide tartrique (en même temps que de l'acide malique). Ainsi l'acide citrique, qu'on pouvait considérer comme très secondaire dans la maturation du raisin, est peut-être l'acide primordial. Une réserve doit être faite : les méthodes chimiques utilisées pour le dosage de cet acide (4) peuvent doser en même temps un corps voisin tel que l'acide isocitrique; mais cette circonstance ne modifie pas l'essentiel des interprétations qui précèdent.

Acide malique. — Par rapport aux autres acides le comportement de l'acide malique ne suggère pas de remarque particulière dans les grosses racines, le tronc et les rameaux. Par contre : 1° dans les petites racines

son taux croît fortement de la floraison à la maturité; 2° des rameaux de l'année aux feuilles sa proportion par rapport à l'acide citrique s'élève brusquement et fortement. Il est donc probable que l'acide malique est élaboré en deux lieux différents, aux deux pôles opposés du cep, par des mécanismes entièrement indépendants, ce qui contribuerait à expliquer la forte irrégularité dans un même vignoble, selon les années, de la concentration de l'acide malique dans les baies. D'autres expériences d'un ordre tout différent nous ont aussi conduit à admettre une formation d'acide malique dans les racines (5).

Acides organiques salifiés. — L'acidité de titration est la somme des acides organiques libres (L) présents dans le jus d'extraction. L'alcalinité des cendres représente, à de légères corrections près, la somme des acides organiques salifiés (S). Notre graphique donne les taux de l'alcalinité des cendres et, en regard, les valeurs approximatives des rapports S/L. On voit que dans les racines, le tronc et les rameaux S/L est très supérieur à 1 (avec un pH du jus en général compris entre 5 et 5,5), tandis que dans les feuilles S/L est de l'ordre de l'unité (avec un pH de 3,7 en moyenne); parallèlement, dans les baies, S/L est très inférieur à 1 (de 0,26 à 0,43, avec un pH de 3,2 en moyenne).

Par conséquent, les acides synthétisés dans les racines sont pour la plus grande part aussitôt salifiés par les ions minéraux du sol et ainsi transportés dans les autres organes, tandis que dans les feuilles et plus encore dans les baies s'ajoutent les acides élaborés sur place (par synthèse ou au contraire par dégradation partielle des sucres) et demeurés libres. Peynaud (2) pense aussi que les feuilles accumulent les matières minérales parce que leur migration vers les baies serait difficile.

Précisons que le potassium, qui constitue la majeure partie des ions minéraux, subit des variations identiques à celles de l'alcalinité des cendres. Enfin nous avons constaté que de la floraison à la maturité le taux d'ammonium augmente dans les feuilles tandis que celui de l'azote total diminue. Inversement Peynaud (7) a mis en évidence dans le jus de raisin une accumulation d'azote protéique aux dépens de l'azote ammoniacal, forme de migration de l'azote.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) E. PEYNAUD, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Bordeaux, 1946; E. PEYNAUD et A. MAURIÉ, *Ann. Techn. agric.*, 2, 1953, p. 83 et 5, 1956, p. 111.

(2) E. PEYNAUD et A. MAURIÉ, *Amer. J. Enology*, 9, n° 1, 1958, p. 32.

(3) J. BONNER, *Plant Biochemistry*, New-York, 1950, p. 143.

(4) J. RIBEREAU-GAYON et E. PEYNAUD, *Analyse et contrôle des vins*, Béranger, Paris, 1958.

(5) G. RIBEREAU-GAYON, *Contribution à l'étude de la maturation du raisin*, Diplôme d'Études supérieures, Bordeaux, 1958 et *Comptes rendus*, 248, 1959 (à paraître).

(7) E. PEYNAUD, *Rev. Vitic.*, 90, 1939, p. 213.

(*Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ZOOLOGIE. — *De la nature des stimulations responsables de la sélection sexuelle chez* Drosophila melanogaster. Note de Mme **Claudine Petit**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Durant la pariade, le mâle de *Drosophila melanogaster* vibre longuement des ailes. Le stimulus ainsi émis est capté par les organes chordotonaux du premier segment antennaire et par les aristæ de la femelle. Des ablations électives montrent que ces dernières, agissant en tant que récepteurs tactiles, sont responsables du croisement sélectif.

La complexité des parades nuptiales chez les Insectes permet de penser que des mécanismes psychophysiologiques interviennent, en l'absence même d'incompatibilités mécaniques, pour empêcher les croisements interspécifiques. Mais l'extrême dispersion des récepteurs sensoriels rend difficile la détermination des stimulations qui déclenchent, puis entretiennent la pariade.

Ayant mis en évidence des phénomènes de sélection sexuelle entre le mutant *white* de *Drosophila melanogaster* et son allélomorphe *sauvage* (1), j'ai essayé de préciser les causes de l'avantage donné aux mâles *sauvages*.

Lorsque des femelles (*white* ou *sauvages*) sont mises en présence de mâles *white* et *sauvages* en nombres égaux, le rapport des probabilités pour qu'une femelle soit fécondée par un mâle *white* ou un mâle *sauvage* est d'environ 0,75. Ce désavantage des mâles mutants pourrait être interprété comme une manifestation de leur moindre vitalité, mais l'examen direct des pariades permet d'écarter cette hypothèse. Un des éléments essentiels de la parade, la vibration, durant laquelle le mâle, restant derrière la femelle ou perpendiculaire à elle écarte une aile à 90° et la fait vibrer, est effectuée par les mâles *sauvages* en vagues longues séparées par de brefs intervalles, en vagues courtes et espacées par les mâles *white*. Il semble s'agir là d'un rythme étroitement lié à la pariade, car la vibration alaire en vol est sensiblement la même dans les deux formes (2); la vibration des mâles *white* s'accélère d'ailleurs considérablement lorsqu'ils courtisent des femelles rebelles. Le stimulus provoqué par cette vibration est perçu par les antennes de la femelle. L'ablation des deuxième et troisième segments antennaires des femelles, ablation qui les prive de la plupart des récepteurs olfactifs et tactiles de l'antenne, mais laisse en place l'organe de Johnston, récepteur de vibrations, m'a permis de montrer que la stimulation reçue est aussi de nature auditive : le pourcentage de fécondations obtenues en croisant des femelles *white* ainsi opérées avec des mâles *sauvages* est de $0{,}40 \pm 0{,}05$ (3), alors qu'il tombe à $0{,}08 \pm 0{,}02$ lorsque l'ablation totale de l'antenne prive l'animal de l'organe de Johnston (4). Les différences ne peuvent être imputées à la seule blessure, puisque des femelles opérées d'une seule antenne et possédant par conséquent les récepteurs sensoriels de l'autre se croisent à $0{,}65 \pm 0{,}06$.

La différence entre le mode de vibration des mâles *white* et *sauvages* laissant supposer que les récepteurs auditifs jouent un rôle primordial dans la sélection, j'ai enlevé les deuxième et troisième segments antennaires des femelles et comparé les résultats obtenus avec les différentes combinaisons génotypiques. Les résultats, consignés dans un tableau à double entrée dans lequel les génotypes mâles sont portés par colonnes, les génotypes femelles par lignes, sont les suivants :

	♂ $\frac{\omega^+}{\rightarrow}$.	♂ $\frac{\omega}{\rightarrow}$.
♀ $\frac{\omega^+}{\omega^+}$	0,38 ± 0,04	0,04 ± 0,05
♀ $\frac{\omega}{\omega}$	0,37 ± 0,06	0,38 ± 0,04

Les pourcentages de femelles fécondées ne sont pas statistiquement différents d'un génotype à l'autre. Contrairement à toute attente, l'avantage sélectif des mâles *sauvages* n'est pas dû aux stimulations auditives provoquées par la vibration alaire et reçues par l'organe de Johnston. Les stimulations différentielles sont reçues par le deuxième et troisième segments antennaires.

Il est possible, dans une certaine mesure, de préciser leur nature : l'arista possédant des récepteurs chimiques et tactiles, le troisième segment antennaire, des récepteurs chimiques (fossette olfactive), des ablations d'arista doivent permettre d'évaluer par différence le rôle des récepteurs tactiles. L'amplitude de la sélection étant la même quel que soit le génotype des femelles et l'avantage revenant toujours — dans les conditions expérimentales envisagées — aux mâles *sauvages*, les pourcentages de femelles *white* amputées de l'arista fécondées par des mâles *sauvages* a été mesuré. Il est de 0,43 ± 0,05, soit sensiblement égal à celui trouvé pour les femelles dépourvues de fossette olfactive.

Il semble donc que le rôle de l'excitation olfactive soit assez minime, alors que l'excitation tactile apparaît comme un facteur essentiel de l'avantage des mâles *sauvages*. On comprend mieux dans ces conditions le rôle sélectif de la vibration alaire : les courants aériens provoqués par les battements longs et rapides des mâles *sauvages* sont, à l'échelle de la Drosophile, fort différents de ceux déterminés par les vibrations lentes et espacées des mâles *white*.

(1) C. Petit, *Bull. biol.*, 88, 1954, p. 435-443.

(2) C. M. Williams et S. C. Reed, *Amer. Nat.*, 78, 1944, p. 214-223.

(3) Ces pourcentages concernent une série d'expériences antérieures à celles consignées ci-après; ils ne sont pas statistiquement différents des résultats de celles-ci.

(4) C. Petit, *Bull. biol.*, 92, 1958, p. 248-329.

ENTOMOLOGIE. — *Action des corps allates imaginaux sur de jeunes vers à soie expérimentalement privés de leurs propres corps allates.* Note de M. **Jacques Lahargue**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les corps allates imaginaux, implantés après la 2e ou la 3e mue chez de jeunes vers privés de leurs seuls corps allates ou « acéphalisés » par ligature, exercent une influence juvénilisante qui permet à ces vers d'accomplir une mue de type larvaire.

Les corps allates-greffons ont été prélevés sur des papillons dans les mêmes conditions que pour les expériences antérieures [1].

Les receveurs avaient normalement à franchir soit une, soit deux mues larvaires avant de parvenir à la mue nymphale; on sait que de tels vers privés des corps allates par extirpation ou acéphalisation se métamorphosent prématurément.

A. Implantation de corps allates imaginaux sur des vers a soie privés de leurs corps allates, après la 3e mue, par décapitation. — La ligature acéphalisante doit se faire à un moment précis de la dernière partie du 4e stade, c'est-à-dire quand l'animal, ayant dépassé la période d'alimentation obligatoire, est en période d'alimentation facultative. Dans ces conditions les vers ligaturés donnent des nymphes acéphales. Plus tard, la 4e mue est déterminée et n'est pas empêchée par la ligature. Le moment favorable varie selon les conditions d'élevage qui agissent sur la longueur des deux périodes alimentaires; aussi l'évolution des sujets greffés était-elle systématiquement comparée à celle de témoins ligaturés non pourvus de greffons.

Résultats :

— quand la ligature est précoce (4 jours en août, 5 jours en septembre) témoins et greffés meurent;

— quand la ligature est faite : 1 jour plus tard en août, 1 ou 2 jours plus tard en septembre, on observe encore une certaine mortalité variant suivant les séries d'expériences; mais s'il y a mue, c'est toujours une mue larvaire qui est faite par les greffés (la 4e) et toujours la mue nymphale par les témoins seulement ligaturés;

— quand la ligature est tardive (6 jours en août), témoins et ligaturés font une mue larvaire, mais chez les greffés celle-ci se produit avec un retard très net de quatre jours; malheureusement (à la suite de la destruction accidentelle de 10 opérés) ce résultat n'a pu être constaté que sur quatre animaux.

Ainsi les corps allates imaginaux greffés, donc sans relation nerveuse, empêchent la mue nymphale provoquée par la simple ligature; ces corps allates imaginaux libèrent donc probablement dans leur hôte un facteur qui a même action que l'hormone juvénilisante des corps allates larvaires, laquelle disparaît normalement au début du dernier âge larvaire, rendant la métamorphose possible.

B. IMPLANTATION DE CORPS ALLATES IMAGINAUX SUR DE JEUNES VERS A SOIE AYANT SUBI L'ABLATION ÉLECTIVE DES CORPS ALLATES. — Cette opération a l'avantage, sur la ligature, de permettre à l'opéré de s'alimenter et éventuellement de poursuivre son développement jusqu'au papillon inclus; l'action du greffon peut ainsi, le cas échéant, se manifester durant plusieurs stades. Par contre, la mortalité due au choc opératoire est relativement importante (de l'ordre de 50 %, la greffe ajoutée à l'ablation ne l'augmentant pas).

1° *Ablation et greffe sont faites après la* 3e *mue.* — Tous les opérés ayant survécu 5 ou 6 jours après l'opération ont franchi la 4e mue, ce qui ne se produit jamais chez les témoins. Les 3/4 de ces muats sont morts 7 à 12 jours après la mue, sans se métamorphoser; les autres ont abordé la métamorphose, un seul arrivant au stade final d'imago.

2° *Ablation et greffe sont faites après la* 2e *mue.* — L'opération étant plus délicate, la mortalité est plus importante. Le nombre des opérés ayant survécu est très limité, ces opérations ayant été faites dans une période très peu favorable; cependant leur résultat peut être retenu car, seulement chez les greffés, on observe une ou deux mues larvaires, les témoins faisant tous la mue nymphale : 4 opérés ont franchi la 3e mue et sont morts, 2 la 3e, puis la 4e et sont morts, 1 a filé, s'est nymphosé et a donné un papillon.

CONCLUSIONS. — *a.* L'action juvénilisante vicariante des corps allates imaginaux greffés est confirmée puisque les mues larvaires normales se produisent chez les opérés comme si les corps allates autochtones étaient en place.

b. Les corps allates imaginaux (dont la longévité aurait été chez le papillon d'une dizaine de jours) peuvent, greffés, rester actifs une vingtaine de jours, délai nécessaire pour que l'opéré franchisse la 4e mue en conservant la livrée larvaire.

c. Les 3/4 des opérés cessent de vivre, sans raison apparente, car ils mangent, paraissent « en bonne santé ». Ils ne se nymphosent pas au moment où la métamorphose devrait avoir lieu, phénomène déjà observé dans les expériences de greffe de corps allates imaginaux sur vers non privés de leurs propres corps allates. Ceci est peut-être dû à ce que, sans leurs connexions nerveuses, les corps allates maintiennent une activité anachronique.

Les rares cas de métamorphose seraient dus :

soit à l'épuisement du greffon;

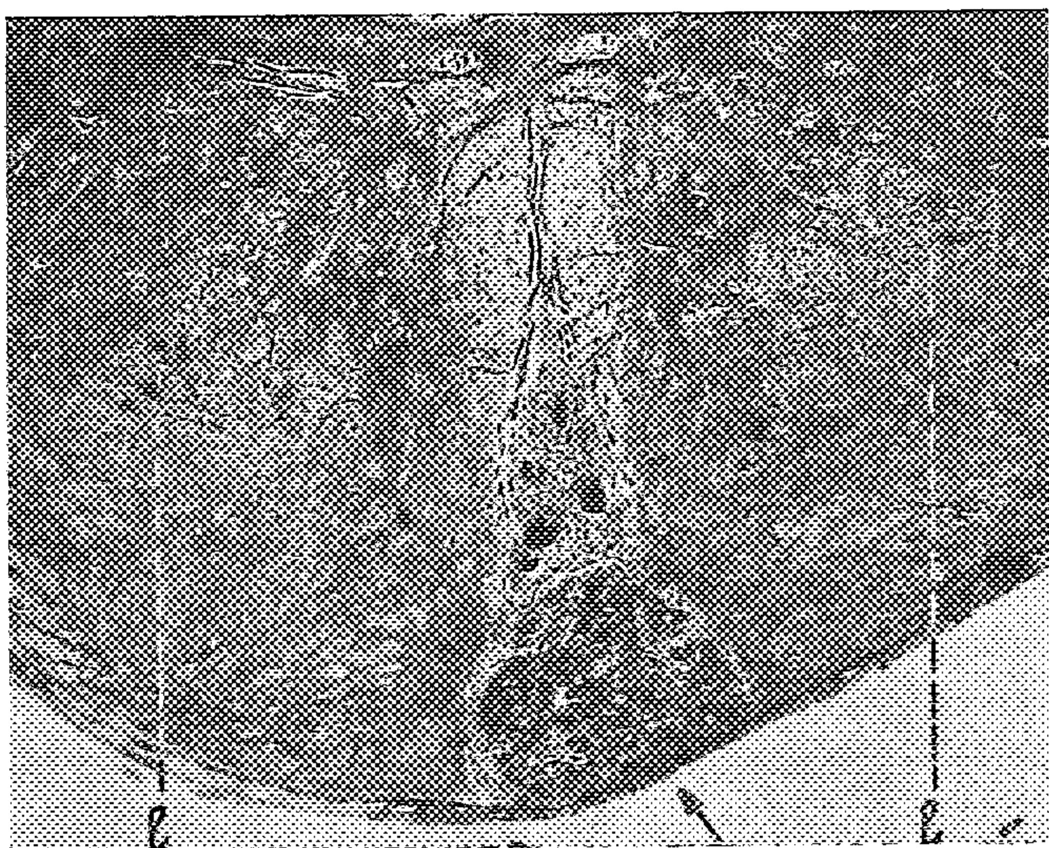
soit à une modification de l'activité des corps allates greffés qui se mettraient en accord avec l'âge et l'état physiologique des autres tissus de l'hôte, hypothèse que des expériences ultérieures mettront à l'épreuve.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 910.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.-S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Organisation particulière de la commande nerveuse centrale de la décharge chez un Poisson électrique,* Gymnarchus niloticus. Note (*) de M. Thomas Szabo, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de ces dernières années, il a été prouvé que, d'une façon générale chez les Poissons électriques, les cellules d'innervation (CI) des organes particuliers sont commandées par un centre bulbaire, de structure homogène ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Par l'intermédiaire de ce centre, appelé convention-



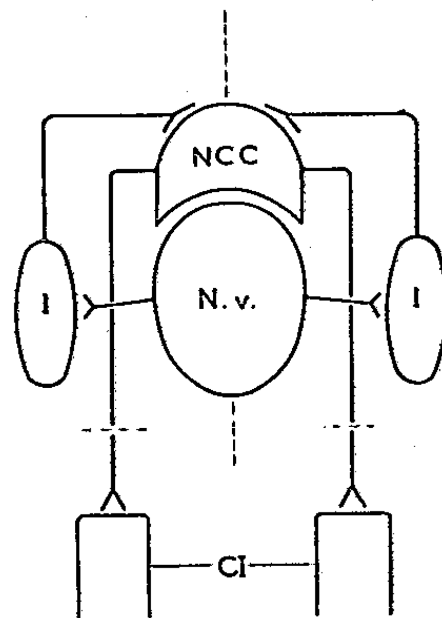


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe histologique transversale au niveau bulbaire du *Gymnarchus*; la flèche indique le noyau ventral auquel les cellules géantes du NCC sont dorsalement accolées; quelques cellules seulement des noyaux latéraux (l. l.) sont visibles sur la coupe. Imprég. arg. Bodian (× 40).

Fig. 2. — Schéma montrant les connexions probables entre les différents éléments bulbaires décrits : CI, centre d'innervation des organes électriques; NCC, noyau de commande centrale; N. v., noyau ventral; l. l., noyaux latéraux.

nellement noyau de commande de la décharge (NCC), les influx divers, périphériques et centraux, exercent une action indirecte sur l'activité électrique, qui est, précisons-le, une activité intermittente dans les espèces étudiées. En revanche, le *Gymnarchus*, dont la structure bulbaire est le sujet du présent travail, émet des décharges électriques permanentes.

Nous avons précédemment révélé, dans le rhombencéphale de ce poisson, l'existence d'une agglomération cellulaire particulière mais de structure composite ([5]) : cette agglomération est constituée d'une partie postéro-ventrale de cellules moyennes « agglomérées », et d'une partie antéro-dorsale, de cellules géantes multipolaires (*fig.* 1). Nous avons pu prouver que ces dernières ont des connexions directes avec les cellules électriques spinales, raison pour laquelle nous les considérons comme constituant le

noyau de commande centrale du *Gymnarchus*. La partie postéro-ventrale (N. v.) est liée à ce dernier par des neurones intercalaires groupés en noyaux symétriques (l., l.), dans la partie latérale du bulbe, au même niveau que le noyau de commande.

La figure 2 schématise cette structure pluri-neuronique. En outre, elle illustre l'hypothèse que le noyau ventral, vers lequel n'arrive aucun faisceau de fibres afférentes, doit être l'origine du rythme propre de l'activité électrique. Pour confirmer en quelque sorte cette suggestion anatomique, nous avons pu démontrer par des expériences de stimulation et ablation sur animaux vivants, qu'aucun influx périphérique ou central ne modifie le fonctionnement de ce système, qui donc est seul responsable des émissions électriques entretenues.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) A. Couceiro et A. Fessard, *Neurobiologia*, 16, 1953, p. 289.
(2) A. Fessard et Th. Szabo, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 114.
(3) D. Albe-Fessard et Th. Szabo, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1953, p. 459.
(4) Th. Szabo, *Arch. Anat. micr.*, 46, 1957, p. 81.
(5) Th. Szabo, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1265.

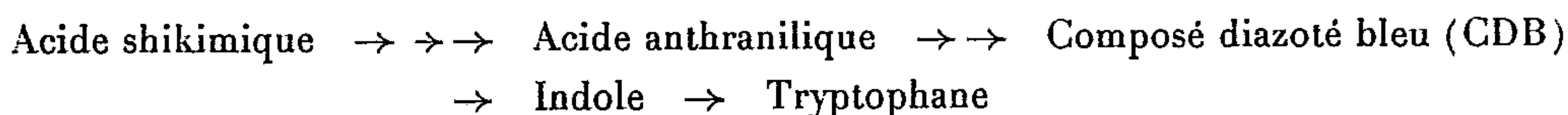
(*Centre d'Études des Pêches du territoire du Tchad, Fort-Lamy et Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S., Paris.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Sur la répression de la synthèse des enzymes intervenant dans la formation du tryptophane chez* Escherichia coli. Note de MM. **Georges Cohen** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'addition de tryptophane aux cultures d'*E. coli* K 12 inhibe la synthèse de plusieurs enzymes intervenant dans la formation du tryptophane. Cette répression est levée par la mutation d'un gène (R_{try}) qui semble assurer la conversion du tryptophane en un (ou plusieurs) répresseurs spécifiques.

On connaît, chez les microorganismes, plusieurs cas d'inhibition spécifique de la synthèse d'enzymes par des « répresseurs » exogènes [1], [2], [3], [4]. La synthèse de trois enzymes intervenant dans la formation de l'arginine est inhibée par l'arginine, même si la chaîne de biosynthèse de l'arginine est interrompue par une mutation [5]. On sait également que certains mutants résistant à des analogues d'acides aminés excrètent l'acide aminé naturel correspondant [6]. L'étude de tels mutants doit permettre d'analyser la régulation de la synthèse des enzymes.

Nous avons étudié les enzymes intervenant dans la biosynthèse du tryptophane selon le schéma



Chez *Escherichia coli*, le 5-méthyltryptophane inhibe la synthèse du tryptophane [7]. A partir d'*E. coli* K 12, nous avons isolé des mutants résistant au 5-méthyltryptophane. Certains de ces mutants excrètent du tryptophane. L'un d'eux ($R^-_{1\,try}$) a été étudié. Il diffère du type sauvage ($R^+_{1\,try}$) par un seul facteur génétique qui a été localisé, par conjugaison et transduction, loin du groupe des déterminants gouvernant la synthèse des enzymes assurant la production du tryptophane, mais près de ceux assurant la synthèse de la thréonine. On peut donc transférer le caractère $R^-_{1\,try}$ à des mutants incapables d'accomplir l'une des étapes de la synthèse du tryptophane.

La mutation $R^-_{1\,try}$ ne modifie ni la perméabilité des bactéries au tryptophane, ni leur niveau de tryptophanase. Nous avons mesuré les niveaux de différentes enzymes de la séquence, chez les bactéries $R^+_{1\,try}$ et $R^-_{1\,try}$, cultivées en présence ou en absence de tryptophane (tableau).

Cultivées en l'absence de tryptophane, les bactéries $R^-_{1\,try}$ contiennent 3 à 7 fois plus de tryptophane-synthétase que les bactéries sauvages $R^+_{1\,try}$. La présence de tryptophane dans les cultures réduit de 74 à 90 % le niveau d'enzyme chez les bactéries $R^+_{1\,try}$ mais pas celui des $R^-_{1\,try}$. En présence de tryptophane, les bactéries $R^-_{1\,try}$ contiennent ainsi plus de 20 fois plus d'enzyme que le type sauvage $R^+_{1\,try}$. L'action du tryptophane sur la

synthèse du système enzymatique assurant la conversion de l'anthranilate en composé diazoté bleu est similaire car cette synthèse est inhibée de 80 à 90 % chez les bactéries $R^{+}_{1\,try}$ mais pas chez les bactéries $R^{-}_{1\,try}$. L'expression des allèles $R^{+}_{1\,try}$ et $R^{-}_{1\,try}$ est indépendante de l'interruption génétique de la séquence de biosynthèse du tryptophane : parmi les mutants incapables de transformer CDB en indole, le tryptophane inhibe la synthèse du système assurant la consommation de l'anthranilate chez les bactéries $R^{+}_{1\,try}$ mais non chez les bactéries $R^{-}_{1\,try}$. Les enzymes assurant la synthèse de l'anthranilate n'ont pu encore être étudiées directement. Cependant, leur synthèse paraît être soumise à la même régulation que celle des systèmes précédents car, cultivés en présence de tryptophane, les mutants interrompus après l'anthranilate n'accumulent ce composé que s'ils possèdent l'allèle $R^{-}_{1\,try}$.

		Cultures		
Substrat consommé (*).	Préparations.	sans tryptophane.	avec L-tryptophane 10^{-2} M.	Répression (%).
Indole	Extraits :			
	Type sauvage $R^{+}_{1\,try}$	250	66	74
	Mutant $R^{-}_{1\,try}$	1 467	1 449	0
	Mélange à parties égales...	1 631	1 587	-
Anthranilate	Suspensions bactériennes :			
	a. Type sauvage $R^{+}_{1\,try}$	28	4,2	85
	Mutant $R^{-}_{1\,try}$	28	27	0
	b. Mutant interrompu entre indole et CDB :			
	$R^{+}_{1\,try}$	90	0	100
	$R^{-}_{1\,try}$	150	122	18

(*) Millimicromoles par milligramme de protéine et par heure.

Les suspensions bactériennes sont obtenues à partir de cultures centrifugées et lavées et les extraits par désintégration sonique des suspensions. La tryptophane-synthétase est dosée par consommation de l'indole ([9]). L'anthranilate est estimé selon Trudinger et Cohen ([7]) après destruction du CDB par l'acide trichloracétique.

Ainsi la synthèse des complexes enzymatiques étudiés est inhibée par le tryptophane chez les bactéries sauvages et la mutation $R^{-}_{1\,try}$ lève cette inhibition. Cette inhibition est spécifique : chez les bactéries sauvages, le tryptophane n'inhibe pas la synthèse de la méthionine-synthase et inversement, la méthionine inhibe la synthèse de la méthionine-synthase, mais non celle de la tryptophane-synthétase ([1]). L'effet de la mutation $R^{-}_{1\,try}$ est également spécifique et n'affecte pas l'inhibition par la méthionine de la synthèse de la méthionine-synthase. Chez un autre mutant, résistant à la norleucine, la synthèse de la méthionine-synthase n'est plus inhibée par la méthionine, tandis que celle de la tryptophane-synthétase est inhibée par le tryptophane.

Dans les croisements entre bactéries Hfr $R^-_{1\,try}$ et F^- $R^+_{1\,try}$, les hétéromérozygotes $R^-_{1\,try}/R^+_{1\,try}$ sont sensibles au 5-méthyl-tryptophane, c'est-à-dire sont répressibles par le tryptophane. Le caractère $R^-_{1\,try}$ hérité du parent Hfr ne s'exprime qu'après ségrégation des recombinants. L'hypothèse d'une interaction directe entre des gènes aussi éloignés que R_{try} et les gènes gouvernant la synthèse des enzymes produisant le tryptophane paraît peu vraisemblable. Le gène R_{try} semble donc agir par l'intermédiaire d'une substance cytoplasmique.

Cette situation est comparable à celle de la synthèse inductible ou constitutive de la β-galactosidase : l'allèle « inductible » est dominant et paraît gouverner la formation d'un répresseur cytoplasmique ([8]). Dans le cas du tryptophane, la conclusion essentielle est que la synthèse des enzymes est inhibée par un (ou des) répresseur spécifique formé en présence de tryptophane sous l'action du gène R_{try} ([10]).

([1]) M. Cohn et J. Monod, in *Adaptation in microorganisms*, III *Symp. Soc. gen. Microb.*, Cambridge University Press, 1953, p. 132.

([2]) H. J. Vogel, in *The chemical basis of heredity*, Johns Hopkins Press, 1957, p. 276.

([3]) A. B. Pardee, in *Ciba Foundation Symposium on the regulation of cell metabolism*, J. et A. Churchill, 1959, p. 295.

([4]) B. Magasanik, A. K. Magasanik et F. C. Neidhardt, in *Ciba Foundation Symposium on the regulation of cell metabolism*, J. et A. Churchill, 1959, p. 334.

([5]) L. Gorini et W. K. Maas, in *The chemical basis of development*, Johns Hopkins Press, 1958, p. 469.

([6]) G. N. Cohen et E. A. Adelberg, *J. Bact.*, 76, 1958, p. 328.

([7]) P. A. Trudinger et G. N. Cohen, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 488.

([8]) A. B. Pardee, F. Jacob et J. Monod, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3125.

([9]) D. S. Hogness et H. K. Mitchell, *J. gen. Microb.*, 11, 1954, p. 401.

([10]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » et du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

(*Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Esters-sulfates de stéroïdes hormonaux. Isolement et caractérisation dans les urines humaines de l'ester-sulfate de 5 α-androstane-3 β ol-17 one après administration de 5 α-androstane-3 β ol-17 one.* Note de M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Léon Binet.

L'ester-sulfate de 5 α-androstane-3 β ol-17 one (épiandrostérone) a été isolé des urines d'une enfant après administration per orale du stéroïde. L'identification repose sur les données de chromatographie, d'électrophorèse, de spectrophotométrie infrarouge et sur la caractérisation et la mesure des produits d'hydrolyse.

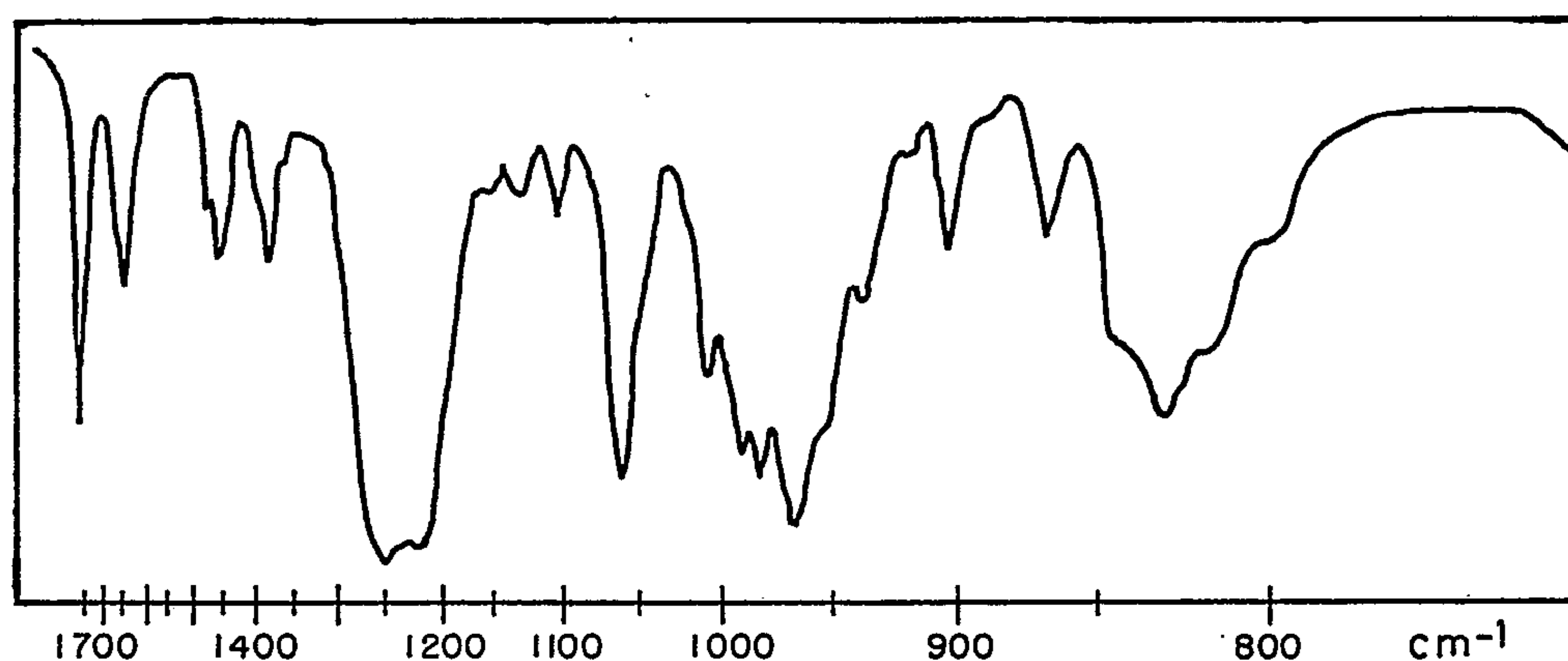
Nous avons démontré avec Jayle, Huis In't Veld et Crépy [1], la sulfoconjugaison (exclusive de glycuro-conjugaison) de la 5 α-androstane-3 β ol-17 one (épiandrostérone) dans les urines humaines après administration *per orale* de ce stéroïde; la démonstration reposait sur l'utilisation d'hydrolyses sélectives des stéroïdes conjugués et restait donc indirecte; ce travail a été confirmé [2] en complétant cette méthode par une séparation chromatographique des esters-sulfates et des glycuronosides de stéroïdes, mais l'ester-sulfate d'épiandrostérone n'a jamais été isolé.

Après administration *per orale* de 500 mg d'épiandrostérone (analytiquement, chromatographiquement et spectroscopiquement pure) à une enfant normale de huit ans, les urines des 24 h suivantes ont été extraites par un mélange éthanol-éther (1-3) après addition de 50 % de sulfate d'ammonium. Une partie de l'extrait a été chromatographiée sur alumine, et les fractions éluées par les mélanges éthanol-acétone 40/60 et 60/40 (V/V) ont été soumises à une chromatographie de partage sur une colonne de gel de silice (10 g), éthanol (2,8 ml), eau (1,2 ml) à l'aide d'acétone. La chromatographie itérative sur alumine du produit purifié a permis d'obtenir après élution avec les mélanges éthanol-acétone 25/75 et 30/70 (V/V) un corps blanc qui a été recristallisé sous forme d'aiguilles dans des mélanges méthanol-dichlorométhane et comparé à l'ester-sulfate d'épiandrostérone (sous forme de sel de sodium) de synthèse (analytiquement et chromatographiquement pur) [3]. La chromatographie sur papier Whatmann 1 dans le système alcool isoamylique-ammoniaque-eau, 55/27/18 [4], a montré son homogénéité et indiqué son $R_F \sim 0{,}70$. Une électrophorèse sur papier sous 6.10^{-2} V.m^{-1} en tampon borate 3.10^{-2} M, pH 8,9, a été pratiquée; là également le corps s'est montré homogène, migrant vers l'anode comme le composé de référence de synthèse. Dans les deux cas, il a été révélé par la réaction de Zimmermann des 17-cétostéroïdes tandis que l'ion SO_4^{--} était détecté par la technique au chlorure de baryum-rhodizonate après hydrolyse acide [5]; il ne contient pas de PO_4^{---} [6].

Les mesures de la copule stéroïdique par la technique de Callow [7] et du groupe ester-sulfate par la méthode au bleu de méthylène selon Vlitos modifiée [8] ont montré un rapport moléculaire 17-cétostéroïde/sulfate $\sim$ 1.

L'identité du corps extrait des urines et de l'ester-sulfate d'épiandrostérone a été confirmée par spectrophotométrie infrarouge en pastille de bromure de potassium (*fig.* 1, spectrophotomètre P. E. C. 13) [9].

Après hydrolyse enzymatique par le suc digestif d'*Helix Pomatia*, le stéroïde isolé a été identifié comme épiandrostérone par chromatographie sur papier et spectrographie infrarouge [9].



Après ceux de 5 α-androstane-3 α ol-17 one [10] et de 5-androstène-3 β ol-17 one [11], [12], [13], l'ester-sulfate de 5 α-androstane-3 β ol-17 one est le troisième ester-sulfate de 17-cétostéroïdes identifié dans les urines humaines. Sa description confirme la sulfo-estérification hépatique de l'épiandrostérone décrite *in vitro* [5] et l'absence d'épiandrostérone glycuroconjuguée dans cette expérience comme dans d'autres [1], [2] contribue à la thèse de l'exclusivité de la sulfo-conjugaison de ce stéroïde dans les urines humaines.

(1) M. F. Jayle, L. G. Huis In't Veld, E. E. Baulieu et O. Crépy, *Acta Endocrinol.*, 21, 1956, p. 115.
(2) O. Crépy, M. F. Jayle et F. Meslin, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 234.
(3) Préparé par MM. R. Zelnick et J. Breton.
(4) G. Cavina et L. Tentori, *Bull. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1956, p. 1109.
(5) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(6) F. Feigl, *Spots tests in organic analysis*, Elsevier publ., 5e éd., 1958, p. 333.
(7) W. H. Callow, R. K. Callow et C. W. Emmens, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1312.
(8) A. B. Roy, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 41.
(9) M. S. H. Weinmann.
(10) E. H. Venning, M. M. Hoffman et J. S. L. Brown, *J. Biol. Chem.*, 146, 1942, p. 369.
(11) P. L. Munson, T. F. Gallagher et F. C. Koch, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 67.
(12) L. G. Huis In't Veld, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 622.
(13) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1441.

(*Laboratoire de Biochimie médicale, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Actions inhibitrices successives des antipodes optiques de la leucine sur une souche* Escherichia coli *Monod.* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On arrive à inhiber la croissance de certaines bactéries en utilisant alternativement les deux antipodes optiques de la leucine.

Par de précédents travaux (1) l'un de nous a pu montrer que les antipodes non naturels (série D) de certains aminoacides, et en particulier la D(+)-leucine, possédaient une action inhibitrice sur la croissance de certaines espèces bactériennes.

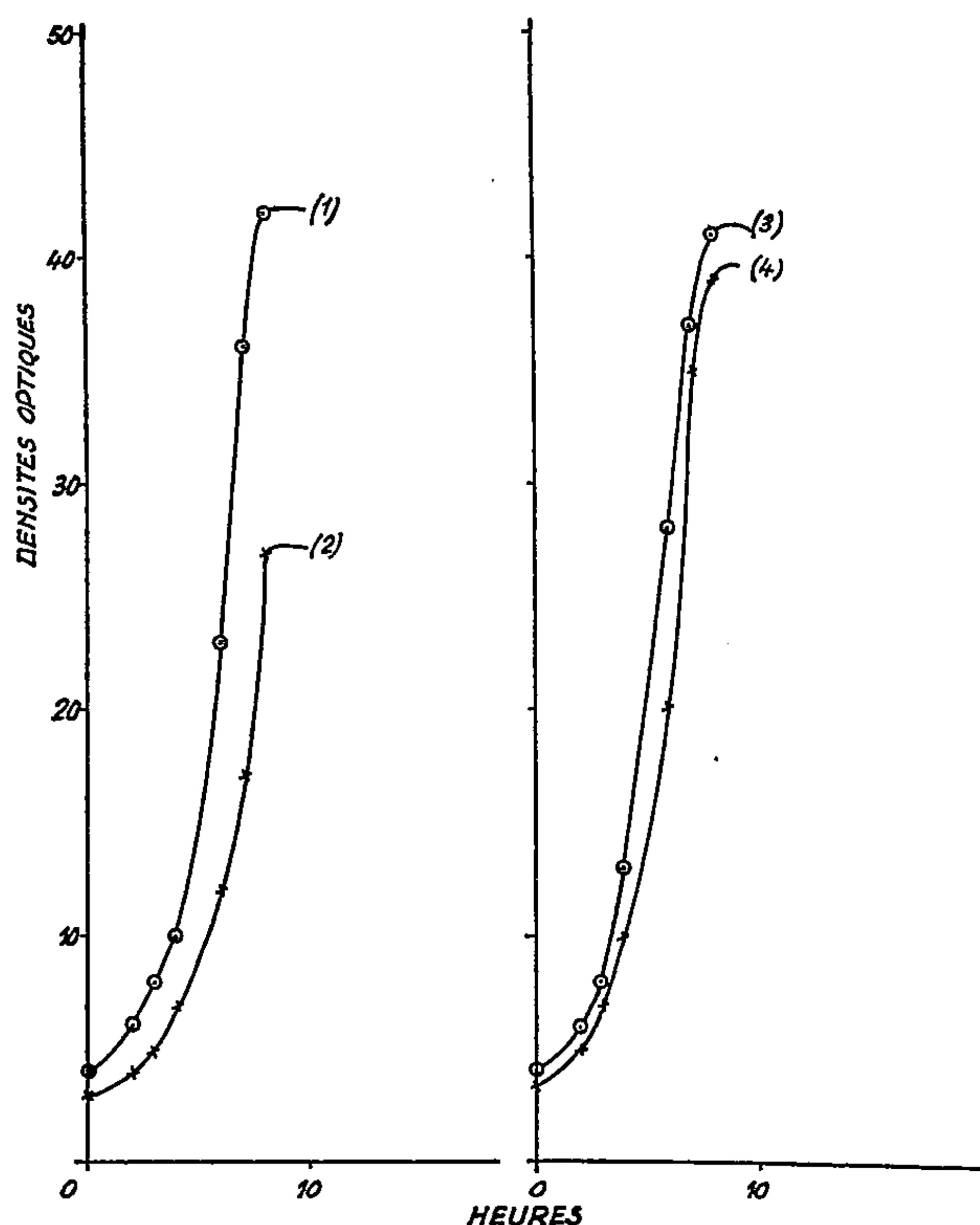


Fig. 1. — *Escherichia coli* Monod.
2e passage : milieu S (1), milieu S + D (+)-leucine (2);
4e passage : milieu S (3), milieu S + D (+)-leucine (4).

Dans notre milieu synthétique habituel (2) (nommé ici milieu S) nous avons introduit de la D(+)-leucine à la concentration de 3 °/oo. Puis nous avons ensemencé des bactéries provenant d'une souche *Escherichia coli* Monod et avons suivi la croissance au moyen de l'appareil de Coleman. Au début un effet de ralentissement s'est produit (par rapport aux témoins), mais après douze passages successifs la souche s'est accoutumée à la pré-

sence de D(+)-leucine. Nous avons alors repiqué dans le milieu S contenant cette fois non plus la D(+)-leucine, mais la L(—)-leucine (antipode naturel) qui, d'ordinaire, favorise la croissance; mais nous avons observé alors un effet de ralentissement (par rapport aux témoins), puis au bout de sept passages il y a eu accoutumance. Nous sommes alors revenus sur D(+)-leucine comme pour la première expérience et avons retrouvé une inhibition, puis après une nouvelle accoutumance nous avons encore pu provoquer dans un milieu S + L(—)-leucine une nouvelle inhibition.

Les courbes que nous présentons permettent de se rendre compte plus aisément de ces inhibitions et accoutumances successives.

Nous avons publié récemment sur cette question un travail similaire concernant l'isoleucine ([3]).

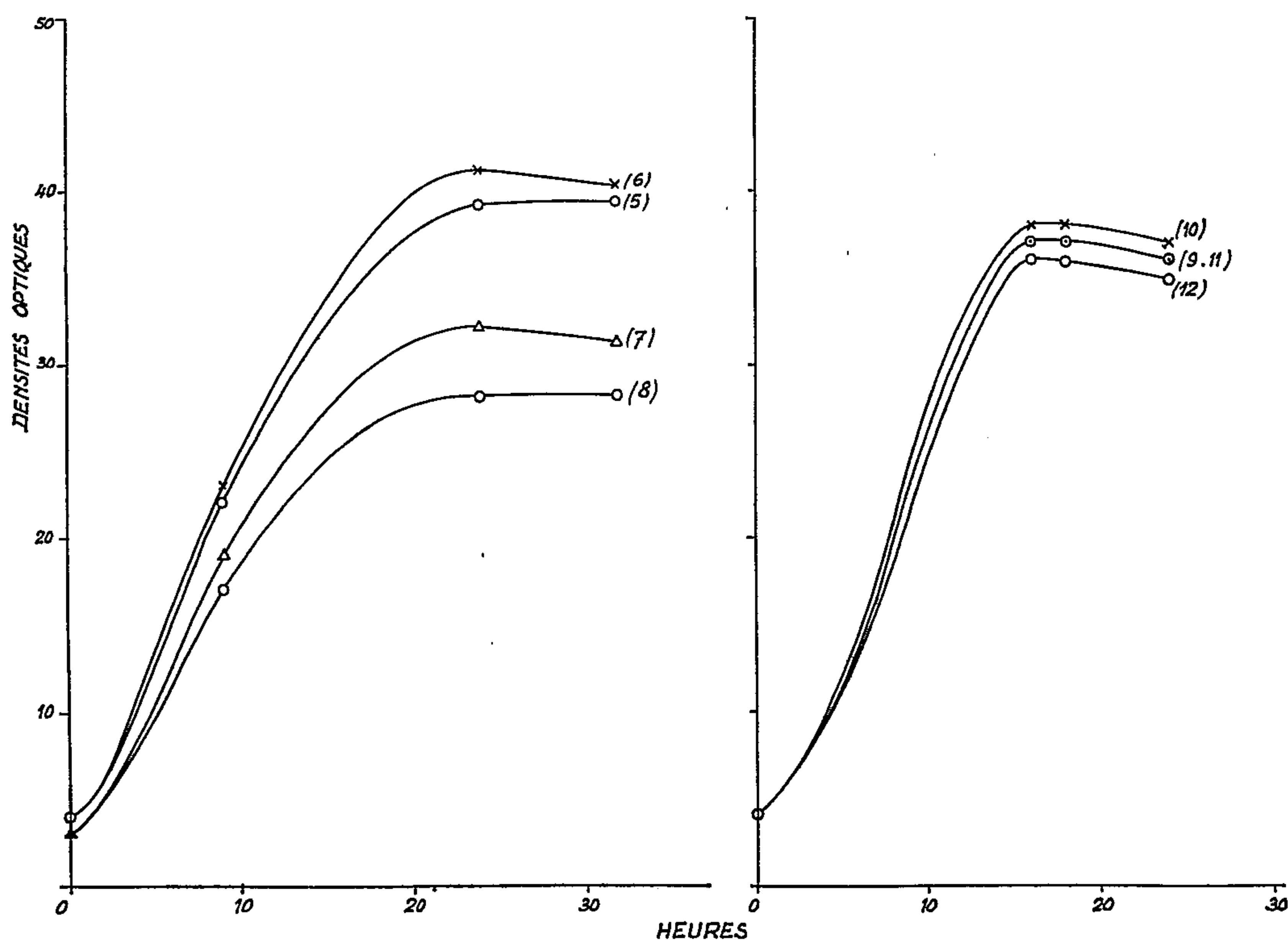


Fig. 2. — *Escherichia coli* Monod.
2e passage :
Souche ordinaire : milieu S (5), milieu S + L (—)-leucine (6);
Souche accoutumée à D (+)-leucine : milieu S (7), milieu S + L (—)-leucine (8).
5e passage :
Souche ordinaire : milieu S (9), milieu S + L (—)-leucine (10);
Souche accoutumée à D (+)-leucine : milieu S (11), milieu S + L (+)-leucine (12).

([1]) J. Nicolle, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 252; 230, 1950, p. 144.
([2]) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouel, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.
([3]) J. Nicolle et Mlle J. Walle, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2255.

BACTÉRIOLOGIE. — *Milieux adaptés à la culture du* Mycobacterium tuberculosis *de vitalité et de viabilité réduites.* Note de M. **Panayotis Coletsos**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les échecs de culture et d'inoculation au cobaye à partir de bacilles issus de sujets tuberculeux et traités par les antibiotiques, auraient pour origine des carences multiples et complexes que l'enrichissement des milieux à l'œuf par pyruvate de sodium, acides aminés et extraits organiques provenant du Singe parvient à suppléer.

A la XIVe Conférence internationale de la Tuberculose à New-Delhi (1956), les modifications d'ordre métabolique et enzymatique et la diminution de la virulence des bacilles isoniazido-résistants ont été étudiées.

Depuis, un phénomène nouveau est apparu, celui des échecs de culture et d'inoculation au Cobaye à partir de bacilles décelables au microscope. Sa fréquence tend à faire admettre l'existence de bacilles « visibles et non viables » bien que leur rôle pathogène pour les malades qui les hébergent et les éliminent ne soit pas contesté.

L'hypothèse d'après laquelle ces bacilles ne sont probablement pas morts mais trouveraient dans l'organisme humain des conditions de vie que les milieux de culture usuels et l'organisme du Cobaye sont incapables de leur assurer, a guidé nos recherches.

Aussi avons-nous pu établir expérimentalement [1] qu'en dehors du développement des lignées résistantes, la survie et la pérennité du bacille de la tuberculose, sérieusement compromises par les antibiotiques, sont également assurées :

— par le maintien plus ou moins prolongé au sein des lésions et des populations bacillaires, d'éléments « persistants sensibles »;

— par l'entrée d'autres éléments en état de sommeil ou « état de quiescence » pressenti par Jensen [2].

Parallèlement nous avons pu démontrer :

1° Le rôle néfaste des opérations préliminaires à la culture et indiquer le processus à suivre pour en atténuer les conséquences [1].

2° La disparité des carences des bacilles attaqués par les antibiotiques. Ces carences peuvent être compensées, soit par des catalyseurs minéraux Mn, Cu, Zn, etc. en association avec le pyruvate et le glutamate de sodium, soit par des substances plus complexes : vitamines et extraits organiques. La biotine, la gibberelline, l'extrait de fléole et les bacilles morts favorisent aussi la culture mais de façon inconstante.

3° Les besoins pour les bacilles en « état de quiescence » de substances comparables à celles qui existent chez l'Homme et la nécessité de les

protéger de l'O_2 de l'air atmosphérique à la phase initiale de la culture. Nous avons pu réaliser ces conditions par addition lors de l'ensemencement d'extraits d'organes de singe dans un excipient de gélatine qui sert d'écran protecteur et isole passagèrement les bacilles de l'air atmosphérique.

4° Dans de très rares cas nous avons noté le rôle spécifique de la vitamine K hydrosoluble dans le développement des bacilles révélés par la suite « streptomycino-dépendants ».

Afin de pallier aux carences et d'assurer le développement *in vitro* de ces bacilles, nous proposons les milieux et le mode d'ensemencement ci-après :

Milieu de base. — C'est un milieu solide à l'œuf du type Lowenstein-Jensen ([3]) auquel il convient d'ajouter avant coagulation et par litre d'œufs :

Pyruvate de sodium	1,5 g
Glutamate de sodium	1,5 g
Solution oligo-dynamique stérile de A. Berthelot ([4]) et G. Bertrand	1,5 ml
Gélatine fluidifiée (20 g % d'eau distillée) neutralisée à pH 7 et autoclavée 30 mn à 110°	30 ml
Tournesol hydrosoluble stérile (R. A. L.)	0,75 g

Variante pour bacille bovin. — Même composition, seuls le taux de glycérine est abaissé à 4 ml et celui du pyruvate relevé à 2,5 g par litre d'œufs.

La répartition est faite dans des tubes de 170 × 17 mm « encochés » à 6 cm du goulot, ce qui permet la coagulation du milieu en position horizontale.

La coagulation est effectuée en un seul temps par chauffage 50 mn à 85°. Surface offerte à la culture : 15 cm².

Préparation du foie ou rein de singe. — Identique à celle appliquée aux organes devant servir à la culture de tissus. Suspension finale de la « pulpe » en eau bidistillée stérile à 25 g %. Répartition stérile en ampoules de 5 ml et tyndalisation à 54-56°. La conservation est assurée pendant trois à six mois par le séjour à la glacière à 4°.

Mode d'ensemencement. — Le « potentiel » de vitalité et de viabilité des bacilles étant inconnu, nous conseillons d'ensemencer : deux tubes contenant du milieu de base, deux additionnés extemporanément de 0,25 ml de foie ou rein de singe et deux avec du foie ou du rein de singe en excipient de gélatine.

Résultats. — Ils sont d'autant plus significatifs que les bacilles sont perturbés dans leur métabolisme.

Bacilles normaux. — Culture à peine plus précoce, cependant 10 à 40 % de colonies supplémentaires.

Bacilles modifiés par les antibiotiques. — Culture en avance d'une à six semaines et 100 à 1000 % de colonies supplémentaires.

Bacilles « quiescents ». — En règle générale, *culture positive* en face des résultats aléatoires ou *négatifs* des cultures sur milieux usuels et même de l'inoculation au cobaye.

(1) P. J. Coletsos, E. Oriot, N. de Regel et M. G. Machavoine, *Ann. Inst. Pasteur*, 2, 1959 (sous presse).

(2) K. A. Jensen, *Bull. Union Intern. Tuberc.*, 22, 1952, p. 16.

(3) K. A. Jensen, V. Lester et K. Tolderlung, *Acta Tub. Scand.*, 14, 1940, p. 125.

(4) A. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1934, p. 1553.

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m. R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1959.

(*Suite.*)

Novi pogledi u filogeniji metazoa (Nouveaux points de vue sur la philogenèse dei métazoaires), par Jovan Hadzi. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti s umjetnosti, 1952; 1 vol. 19,5 cm.

Problemi agrobioloskog iskoriscivanja mrkog ugljena (Problèmes de l'utilisation agrobiologique de la houille sombre), par Vale Vouk. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1952; 1 fasc. 19,5 cm.

Arhitektonika zivoga stabla (Architectonique de l'arbre vivant), par Aleksandar Ugrenovic. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1953; 1 fasc. 19,5 cm.

O Problemu etiologije i patogeneze zarazne vodene bolesti sarana (Sur le problème de l'étiologie et de la pathogenèse de l'hydropsie infectieuse de la carpe), par I. Tomasec. Zabreg, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1953; 1 fasc. 19,5 cm.

O Recentnim fluktuacijama nase klime (Sur les fluctuations récentes de notre climat), par Josip Goldberg. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1954; 1 fasc. 19,5 cm.

O Postanku nekih bolesti (Sur l'origine de quelques maladies), par Franjo Kogoj. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1955; 1 fasc. 19,5 cm.

Dva predavanja o genetici mikroorganizma (Deux leçons sur la génétique des microorganismes), par Milislav Demerec. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1955; 1 fasc. 19,5 cm.

Historijski korijeni keplerove Astronomia Nova (Les racines historiques de l'Astronomia Nova de Kepler), par Radovan Vernic. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1956; 1 fasc. 19,5 cm.

Trsteno arboretum i stanica Instituta za eksperimentalno sumarstvo Jugoslavenske akademije (Arboretum et station de l'Institut de Sylviculture expérimentale de l'Académie Yougoslave), par Aleksandar Ugrenovic. Zagreb, 1953; 1 vol. 30 cm.

Nova istrazivanja o patofiziologiji i terapiji akutnih korozija jednjaka (Nouvelles recherches sur la pathologie et le traitement des corrosions aiguës de l'œsophage), par Branimir Gusic. Zagreb, Jugoslavenska Akademijo znanosti i umjetnosti, 1954; 1 fasc. 19,5 cm.

Jean-Victor Audouin. Journal d'un étudiant en médecine et en sciences à Paris sous la Restauration (1817-1818). *Texte inédit.* Introduction et notes par Jean Théodoridès. Extrait d'*Histoire de la Médecine.* Paris 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUIN 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **LOUIS LEPRINCE-RINGUET** signale à l'Académie la présence de M. **ADRIAAN HENDRIK ATEN**, Professeur extraordinaire à l'Université d'Amsterdam, Directeur scientifique de l'Institut pour la Recherche de Physique nucléaire, M. **GEORGES CHAUDRON** celle de M. **LEO CAVALLARO**, Professeur et Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Ferrare, et M. **HENRI HUMBERT** celle de M. **JESUS M. IDROBO**, Professeur à l'Institut des sciences naturelles et à la Faculté de Pharmacie de l'Université nationale de Colombie, à Bogota. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.
CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du VI[e] **CONGRÈS INTERNATIONAL DES MALADIES DE LA POITRINE**, organisé par l'AMERICAN COLLEGE OF CHEST PHYSICIANS, qui aura lieu à Vienne, Autriche, du 28 août au 1[er] septembre 1960.

M. **CORNEILLE HEYMANS** adresse quelques tirages à part de ses travaux de Pharmacodynamie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Introduction aux nombres transcendants*, par M. THEODOR SCHNEIDER. Traduit par M. PIERRE EYMARD.

2° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume II : *U. R. S. S.* (sous la direction de B. K. LIKHAREV). Fascicule 4 : *Bibliographie. Index des*

auteurs. Index stratigraphique. Index alphabétique. Liste des auteurs des articles.

3° *L'industrie atomique en France et dans le monde*, par CLAUDE BENOIT.

4° Birmingham Natural History and Philosophical Society. *Centenary Celebrations*, 1958. *The records of the Society and the story they tell*, by K. L. KENRICK.

5° LADISLAV DUBAY. *Malý rusko-slovenský lekársky slovník* (*Petit dictionnaire médical russe-slovaque*).

6° VLADÍMIR PIŠÚT. *Základy Röntgenodiagnostiky v internej praxi* (*Principes de radiodiagnostic dans la pratique médicale interne*).

7° VOJTECH BÁRDOŠ. *Všeobecná epidemiologia* (*Epidémiologie générale*).

8° *Some Notes on the Royal Swedish Academy of science* (*Kungl. Svenska Vetenskapsakademien*), by ARNE HOLMBERG. Second revised edition.

ÉLECTIONS, COMMISSIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Physique végétale du Muséum national d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Pierre Donzelot* obtient 47 suffrages contre 3 à M. *Jean Lavorel*. Il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Lavorel* obtient 40 suffrages; il y a 5 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **PIERRE DONZELOT.**
En seconde ligne................ M. **JEAN LAVOREL.**

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur Hilmar Johannes Backer,
Correspondant de l'Académie,

par M. **Gabriel Bertrand.**

Hilmar Johannes Backer est né le 13 janvier 1882 à Dordrecht, en Hollande. Il a fait ses études à l'Université de Leyde où il a eu comme professeurs Van Bemmelen, Franchimont, Lorentz, Schreinemakers.

Il fut promu docteur ès sciences à Leyde en 1911 avec une thèse sur les *Nitramines et leur réduction électrolytique.* Il alla travailler en 1911-1912 dans le laboratoire Davy-Faraday de l'Institut royal de Londres, alors dirigé par Sir James Dewar. De retour à Leyde il fut assistant de Franchimont jusqu'en 1914, devint chimiste au Ministère des Finances à Amsterdam, et, en 1916, il fut nommé Professeur de Chimie organique à l'Université de Groningue, poste qu'il occupa brillamment jusqu'à l'âge de sa retraite.

Ses publications scientifiques sont très nombreuses et semblent tout d'abord porter sur une multitude de sujets. Il faudrait des pages entières pour en donner seulement les titres. En fait, on peut les grouper en deux parties principales : la première, consacrée à des travaux de Chimie organique pure, ayant donné lieu à environ 200 Mémoires, et la seconde, commençant une dizaine d'années plus tard, ayant pour objet la Chimie végétale. Cette seconde partie s'est poursuivie sans interruption des recherches de la première.

Les travaux de Chimie pure débutent par la préparation de la thèse de doctorat. L'emploi de l'électricité pour réduire certaines substances de nature organique avait, depuis les recherches classiques de Elbs, Haber et autres, causé un vif intérêt, aussi bien dans les laboratoires scientifiques que chez les techniciens. Backer choisit d'utiliser le même moyen pour réduire le groupement nitro dans le cas où l'instabilité des composés causerait quelques difficultés. Il étudia à cet effet la réduction du groupement $—NO_2$, lié au groupement $—NH_2$ des nitramines primaires et secondaires, substances dérivées par hydrolyse d'une classe de composés découverte par Franchimont et appelée nitramides.

Le terme de la réduction cherchée était une hydrazine, mais en passant par une phase intermédiaire, très instable, pouvant s'isomériser en diazoïque, ou réagir avec les substances de départ et d'arrivée. Il a fallu à Backer

trouver les conditions, variables selon les nitramines expérimentées, pour aboutir aux meilleurs rendements possibles : opérer sans échauffement, tenir compte de la réaction du milieu, de la nature des électrodes, de l'intensité du courant, etc. Dans la plupart des cas, un tube de plomb, enroulé en spirale, a servi d'anode et fonctionnait en même temps comme réfrigérant, tandis qu'un tube d'étain ou une toile de cuivre étamé jouait le rôle de cathode. D'ordinaire, la liqueur anodique était de l'acide sulfurique dilué à 20 % pour les réductions en milieu acide et une solution de carbonate de sodium pour les réductions alcalines. Comme liquide cathodique, selon qu'elle devait être alcaline, neutre ou plus ou moins acide, une solution d'acétate de sodium, de sulfate de sodium, d'acide sulfurique dilué ou d'acide acétique étendu était employée.

En faisant varier ces conditions selon les substances à réduire, Backer a réussi à obtenir avec de bons rendements une importante série d'hydrazines. On trouve la description de ces expériences et de ces résultats, non seulement dans sa thèse, mais, rapportée avec détails, en langue française, dans trois Mémoires du *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, publiés en 1912 et 1913.

Après les événements de l'avant-dernière guerre mondiale, Backer reprit ses recherches de laboratoire et publia, en 1921, une étude sur la réaction de l'acide α-sulfopropionique avec quelques monoamines et diamines aromatiques, pris sur les sels cobalteux et cuivriques tant simples que composés des acides sulfonacétique et α-sulfopropionique, sur l'acide α-sulfobutyrique et ses composants stéréoisomères.

L'acide sulfobutyrique était obtenu en faisant agir une molécule d'anhydride sulfurique sur une molécule d'acide butyrique. Il se formait de l'acide butyrylsulfurique qui se transformait spontanément en l'acide cherché. Celui-ci était un mélange de deux isomères, droit et gauche, dont le premier a été cristallisé à l'état de sel de strychnine, tandis que le second, restant dans l'eau-mère, a pu être séparé le mieux après avoir été amené à l'état de sel de quinine. Une étude détaillée a été faite des deux acides et d'un nombre important de leurs sels minéraux et organiques.

Approfondissant cette série de recherches, Backer a préparé et étudié l'acide bromosulfoacétique et son dédoublement optique (avec H. M. Mook); puis, avec A. Blœmen, l'acide β-sulfobutyrique ainsi que les composants actifs de cet acide racémique et leurs principaux sels. Ensuite les acides dihalogène-méthane-sulfoniques, l'acide α-sulfo-*n*-valérique (avec Toxopeus), les acides sulfopyrotartriques (avec Buining), l'acide α-sélénio-propionique et son dédoublement optique (avec Van Dam), l'acide disulfosuccinique (avec Van den Zanden), etc.

Il a continué ces préparations et ces études d'une manière presque ininterrompue durant toute sa carrière de professeur, remplaçant le soufre par le sélénium ou le tellure, changeant la longueur des chaînes carboxy-

liques, introduisant tantôt du chlore, tantôt du brome dans la molécule, amputant ou remplaçant de toutes manières par une autre telle ou telle partie de l'édifice moléculaire, mettant à la disposition des chimistes un nombre de plus en plus élevé d'exemples pour leur permettre d'élucider les rapports qui existent entre la constitution chimique et les propriétés de la matière.

Backer ne s'est pas seulement attaché avec la constance et le succès que je viens d'évoquer aux problèmes de Chimie organique pure, il s'est occupé avec non moins d'intérêt de questions touchant à la Chimie végétale.

En 1938, il a étudié, en collaboration avec N. H. Haack, le principe vésicant du latex de Renghas ou *Semecarpus heterophylla* Bl., arbre de la famille des Anacardiacées qui croît dans les Indes néerlandaises où sa présence est très redoutée. Le latex existe dans toutes les parties de l'arbre. C'est du fruit que Backer a isolé le principe toxique à l'état pur, sous forme d'un liquide visqueux, presque incolore, distillant sous une pression très réduite. Il ressemble beaucoup à l'urushiol retiré de la laque japonaise par Majima et ses collaborateurs en 1922; il n'en diffère que par deux atomes d'hydrogène en plus. Backer a démontré que le nouveau principe, le renghol, est, comme celui de l'arbre japonais, un dérivé de pyrocatéchol, mais avec une chaîne en $C_{15}H_{29}$ au lieu de $C_{15}H_{27}$.

Les fruits d'une autre espèce de Rengha, du *Gluta Renghas* L., renferment également un latex à propriétés vésicantes. Backer et ses collaborateurs en ont retiré le principe actif, le *glutarenghol*, et lui ont attribué une constitution analogue à celles des deux substances précédentes, mais avec une chaîne en $C_{17}H_{29}$.

Or, en poursuivant l'étude du laccol que j'avais isolé du latex de l'arbre à laque du Tonkin, le *Rhus succedanea* L., en 1894, j'étais arrivé à le considérer comme du pyrocatéchol portant une chaîne latérale en $C_{16}H_{29}$. Il n'est guère possible d'être assuré par l'analyse élémentaire des formules de substances à poids moléculaires aussi élevés que celles dont il est question ici. Avec Backer et Haack, nous avons convenu de mettre en commun nos résultats et il est ressorti de cette confrontation que le laccol naturel et le laccol obtenu cette fois par synthèse, ainsi que leurs dérivés de laboratoire, présentaient réciproquement les mêmes caractères et devaient être représentés avec une chaîne latérale de formule $C_{17}H_{31}$.

Cette conclusion a eu pour conséquence d'entraîner la conviction que le glutarenghol avait une chaîne latérale en C_{17} comme le laccol, tandis que l'urushiol et le renghol en avaient une en C_{15}.

Backer a étudié un peu plus tard, aussi avec Haack, le principe vésicant de la noix d'*Anacardium occidentale* L. Ce principe ou *cardol* possède la structure de l'urushiol, à cela près que la position des deux oxhydriles phénoliques est un peu différente.

A cet ensemble de travaux, il faut ajouter ceux entrepris sur l'acide

anacardique qui accompagne le cardol et sur l'acide pélandjauique de l'huile de *Pentaspadon Motleyi*, toujours de la famille des Anacardiacées qu'on retire du bois et de l'écorce et emploie contre les maladies de la peau. L'acide anacardique et l'acide pelandjauique sont voisins réciproquement de l'urushiol et du laccol : ils en ont la même chaîne latérale, mais liée à de l'acide salicylique et non à du pyrogallol.

Ces relations entre des composants chimiques de certaines plantes et celles existant, d'autre part, au point de vue morphologique, entre les mêmes plantes, sont tout à fait intéressantes en ce qui concerne la synthèse naturelle et la physiologie végétale.

Backer était dans son pays membre de l'Académie royale des Sciences, membre d'honneur de la Société chimique des Pays-Bas et chevalier de l'ordre du « Nederlandse Leeuw ».

A l'étranger, il était docteur *honoris causa* de l'Université de Gand et membre du Conseil scientifique de l'Institut Solvay.

Il est venu à Paris en 1950 faire une conférence à la séance annuelle de la Société chimique de France sur « les propriétés du groupe sulfonyle », dans laquelle il a exposé ses plus récents travaux.

En 1952, il a été reçu docteur *honoris causa* par l'Université de Lille.

Backer était très attaché à tout ce qui regarde la France où il n'a manqué ni d'amis, ni d'admirateurs. Il a publié ses Mémoires, en langue française, dans le *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, parfois aussi dans le *Bulletin de la Société chimique de France*.

Tenant compte de la haute valeur des travaux scientifiques de H. J. Backer, notre Académie l'a élu à une grande majorité le 23 novembre 1953 à la place de correspondant, devenue vacante par la nomination de M. Karrer comme associé étranger.

Hilmar Johannes Backer est mort à Glimmen le 29 avril 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Pseudo-période et amortissement des oscillations entretenues dans une cheminée d'équilibre.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Deux abaques fournissent la pseudo-période et le rapport des amplitudes de deux oscillations consécutives.

Rappelons quelques résultats concernant une chambre d'équilibre à section constante F dans le cas où il existe un dispositif d'asservissement temporaire de la puissance électrique à la puissance hydraulique aisant correspondre à une hauteur de chute

$$H = H_0(1+\lambda),$$

une puissance

$$QH = Q_0 H_0(1+K\lambda), \qquad \text{avec} \quad 0 < K < 1.$$

Un calcul tout à fait analogue à celui qui aboutit à la condition classique de Thoma conduit, avec les mêmes notations entre grandeurs relatives, à l'équation différentielle :

(1)
$$\frac{d^2x}{dt'^2} - 2a\frac{dx}{dt'} + bx = 0,$$

avec

(2)
$$a = 2\pi\left[\frac{1-K}{2h_0} - p_0\right],$$

(3)
$$b = 4\pi^2\left[1 - \frac{2(1-K)p_0}{h_0}\right].$$

Les valeurs de p_0 et h_0 intervenant dans les applications sont telles qu'on a toujours :

$$\frac{2(1-K)p_0}{h_0} < 1 \qquad \text{et donc} \quad b > 0.$$

Le demi-discriminant Δ' de l'équation caractéristique

(4)
$$\Delta' = 4\pi^2\left[\left(\frac{1-K}{2h_0} + p_0\right)^2 - 1\right] = 4\pi^2\left[\frac{1-K}{2h_0} + p_0 + 1\right]\left[\frac{1-K}{2h_0} + p_0 - 1\right]$$

est négatif dans le cas de

(5)
$$p_0 < 1 - \frac{1-K}{2h_0}.$$

Limitons-nous à ce cas pour lequel naissent des oscillations de la forme

(6)
$$x = A\, e^{at'} \sin\left[\sqrt{b-a^2}\, t' + \mu\right].$$

Ces oscillations sont amorties si l'on a

(7) $$a < 0 \quad \text{ou} \quad \frac{2p_0 h_0}{1-K} > 1.$$

Cette condition se met aisément sous la forme

(8) $$\frac{2p_0 h_0}{1-K} = \frac{F}{(1-K)\dfrac{W_0^2}{2g}\dfrac{Lf}{H_0 P_0}} = \frac{F}{F_0} = \varphi > 1,$$

avec

(9) $$F_0 = (1-K)F_{TH} = (1-K)\frac{W_0^2}{2g}\frac{Lf}{H_0 P_0}.$$

La stabilité exige que les oscillations soient amorties, c'est-à-dire que la section F doit être supérieure à la section limite F_0, elle-même égale au produit par $1-K$ de la section limite de Thoma F_{TH}.

Il nous a paru intéressant d'établir des abaques donnant directement en fonction de p_0 et du rapport

(10) $$\frac{1}{\varphi} = \frac{F_0}{F} = \frac{(1-K)F_{TH}}{F},$$

les valeurs des rapports

(11) $$\frac{1}{T'_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{x_2}{x_1},$$

T_0 étant la pseudo-période des oscillations, T la période du système canal d'amenée-chambre d'équilibre, x_2 et x_1 les amplitudes de deux oscillations successives séparées d'une pseudo-période T_0.

Il résulte des équations (6) et (8) qu'on a :

(12) $$\frac{1-K}{2h_0} = \frac{p_0}{\varphi},$$

(13) $$T'_0 = \frac{T_0}{T} = \frac{1}{\sqrt{1-\left[p_0 + \dfrac{1-K}{2h_0}\right]^2}} = \frac{1}{\sqrt{1-p_0^2\left[1+\dfrac{1}{\varphi}\right]^2}},$$

(14) $$\lambda = \frac{x_2}{x_1} = e^{aT'_0} \quad \text{ou} \quad aT'_0 = \text{Log}_e \lambda$$

soit encore

(15) $$\text{Log}_e \lambda = \frac{2\pi p_0\left[\dfrac{1}{\varphi} - 1\right]}{\sqrt{1-p_0^2\left[1+\dfrac{1}{\varphi}\right]^2}}.$$

Les abaques des figures 1 et 2 donnent respectivement $1/T'_0$ et λ en fonction de p_0 et $1/\varphi$.

La condition (5) donne $\varphi > p_0/(1-p_0)$ avec $p_0 < 1$.

Les abaques sont établis pour des valeurs de $1/\varphi$ allant jusqu'à 1/10e et partant :

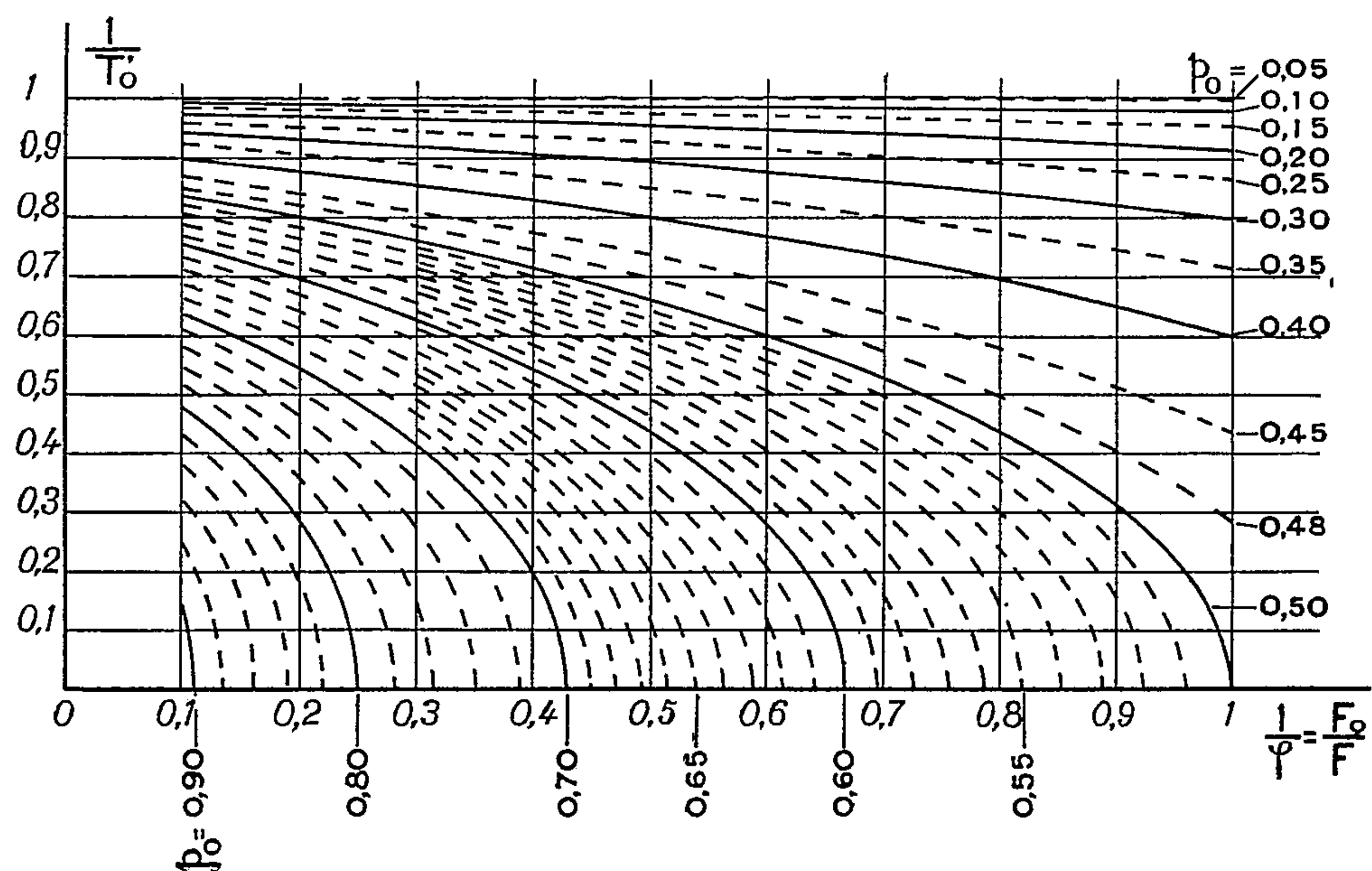
1° de $1/\varphi = 1$ pour $0 < p_0 < 0,5$ oscillation sinusoïdale correspondant aux valeurs : $1/T'_0 = \sqrt{1-4p_0^2}$ et $\lambda = 1$;

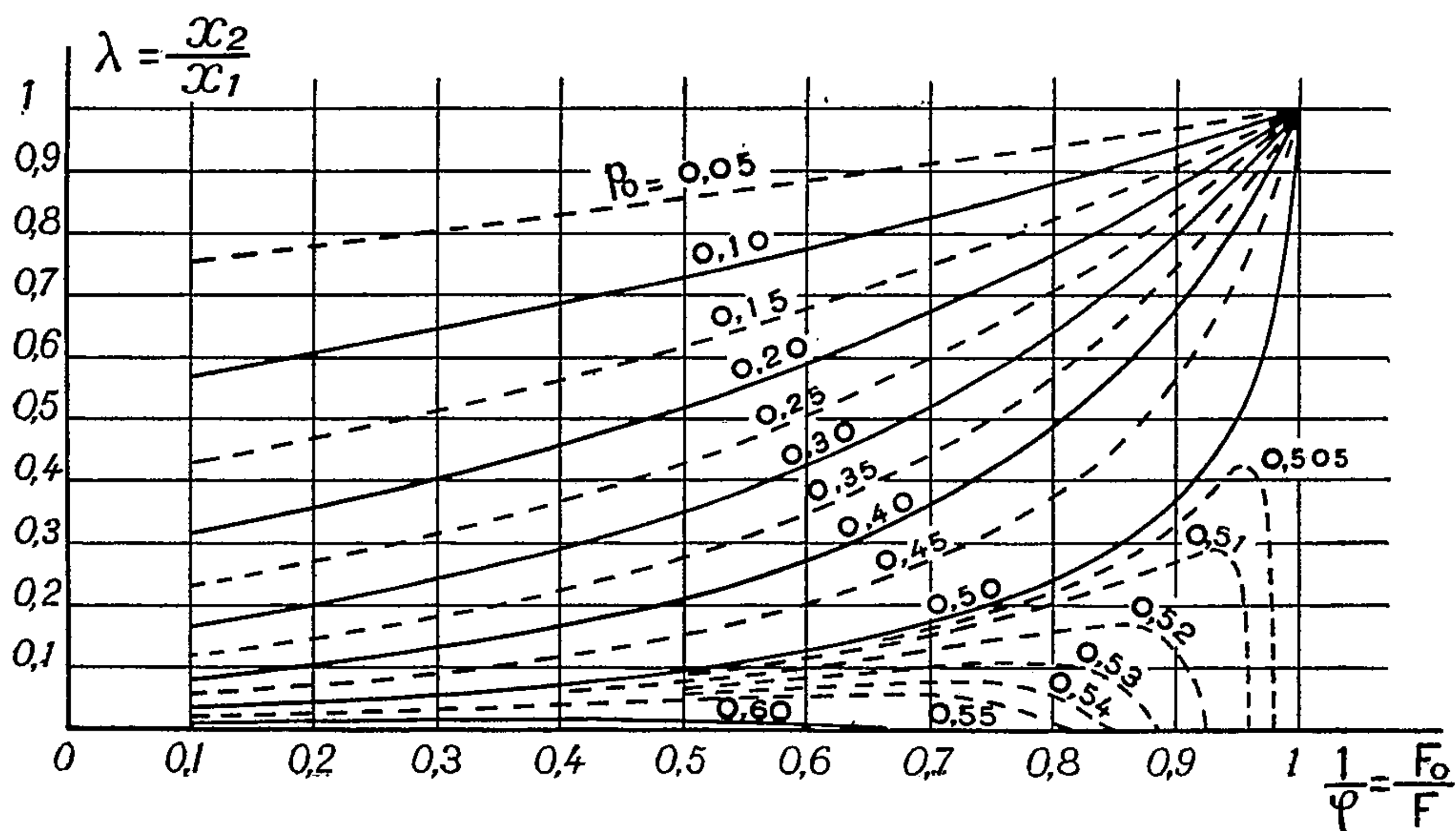
2° de $1/\varphi = (1 - p_0)/p_0$ pour $0,5 < p_0 < 1$, solution apériodique amortie pour laquelle on a $1/T' = 0$ et $\lambda = 0$.

Cas de la marche à puissance constante. — C'est le cas le plus fréquent où il n'existe pas de dispositif d'asservissement et où l'on a

$$K = 0, \qquad F_0 = F_{TH}, \qquad \varphi = \frac{F}{F_{TH}}.$$

Les abaques fournissent immédiatement les valeurs de $1/T'_0$ et de λ





(*) Séance du 15 juin 1959.

ENTOMOLOGIE MÉDICALE. — *Les indices maxillaires dans l'interprétation du complexe biologique, chez le Moustique commun, européen,* Culex pipiens L. Note de MM. **Émile Roubaud** et **Sabbas Ghelelovitch.**

L'étude des indices de l'armement maxillaire permet de mettre en évidence une différenciation de peuplements divers, dans le complexe du Moustique commun *Culex pipiens* et de ses sous-espèces.

On sait que chez les Anophélinés la puissance relative de l'armement maxillaire chez les femelles permet souvent de mettre en évidence l'orientation trophique profonde des espèces ou sous-espèces et de faire ressortir, par exemple, l'existence de peuplements plus ou moins électivement ouverts à l'exploitation de l'homme ou à celle des animaux.

En ce qui concerne les *Culex* l'examen systématique de l'indice maxillaire a été appliqué d'une façon très suggestive par H. Gaschen, de Lausanne, pour la différenciation du Moustique commun anautogène *Culex pipiens pipiens*, et du *Culex* autogène ([1]).

L'auteur a montré que ces deux éléments fondamentaux du complexe européen, actuellement distingués chez le Moustique commun, peuvent être différenciés par la moyenne systématique de leur dentition maxillaire. Alors que *Culex autogenicus*, dans les souches helvétiques, possède un indice maxillaire supérieur à 11,0, *Culex pipiens pipiens*, en Suisse, présente un indice moins élevé, compris entre 10 et 11. L'auteur a interprété ces faits comme étant liés à l'orientation trophique, zoophile (ornithophile) ou anthropophile des deux formes.

Nous nous sommes proposé de rechercher si l'étude des indices maxillaires permettait de faire apparaître une certaine variabilité parmi les peuplements européens divers groupés dans le complexe *pipiens*.

Les graphiques des figures 1 et 2 laissent effectivement apparaître une telle diversité, mais sans qu'il soit possible de la subordonner, pour le présent, à des influences d'ordre trophique réel.

Chez le *C. berbericus* d'Antibes qui est typiquement anthropophile et très agressif à l'égard de l'homme, l'indice est compris entre 10 et 11 ($= 10{,}46 \pm 0{,}07$).

Pour l'autogène d'Antibes, également agressif et anthropophile, il est égal à $10{,}7 \pm 0{,}14$, alors que pour l'autogène de Cannes, dont la station-gîte n'est guère distante que de quelques kilomètres de la précédente, l'indice se montre moins élevé : $9{,}93 \pm 0{,}12$. Peut-être serait-il permis de voir là un nouvel exemple de ségrégation de peuplements distincts à l'intérieur de la même espèce culicidienne. Nous rappellerons, à ce sujet, les précédentes observations que nous avons pu faire sur les peuplements géographiques du *pipiens* tropical *C. fatigans* ([2]). Les divers indices relevés pour les populations, actuellement étudiées, de ce *Culex*, nous ont permis de

prévoir l'existence d'un complexe génotypique, défini par la différenciation des indices des souches ci-après :

Souche Dakar : indice 10,4 ± 0,24;
» Côte-d'Ivoire : » 9,71 ± 0,06;
» Nouméa : » 10,60 + 0,08.

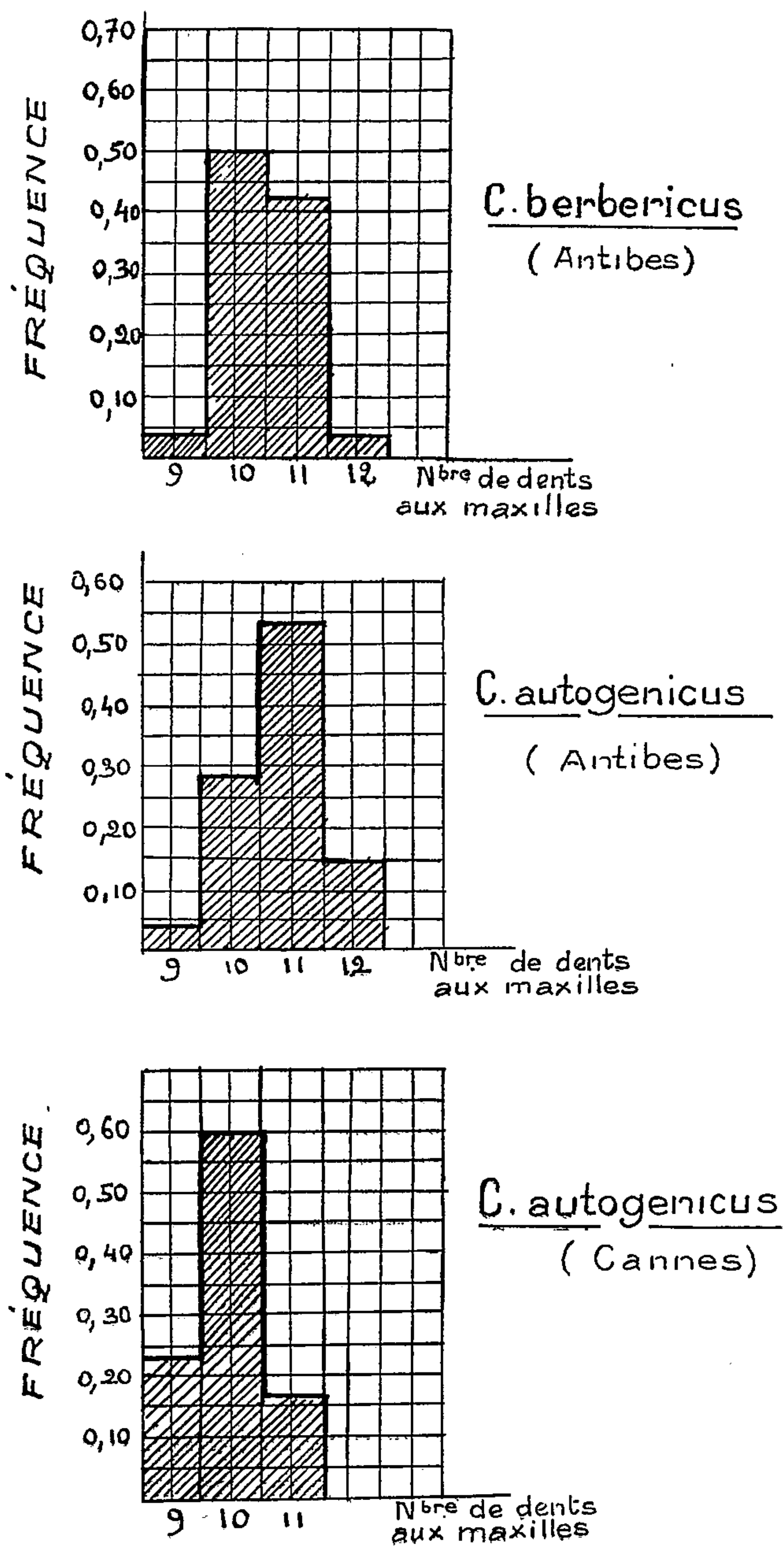


Fig. 1. — Graphiques des indices maxillaires chez le *Culex* anthropophile *C. berbericus*, le *Culex* autogène d'Antibes et le *Culex* autogène de Cannes.

Enfin nous insisterons sur la différenciation des indices mise en évidence dans les graphiques de la figure 2 qui ont trait à deux souches du *Culex*

anautogène commun *C. pipiens pipiens*. Le nombre des dents maxillaires varie de 9 à 12 chez le *pipiens* de la souche dite de Normandie (graphique du haut) et le mode de la courbe de distribution des fréquences s'établit, pour ces moustiques, sur les maxilles à 11 dents.

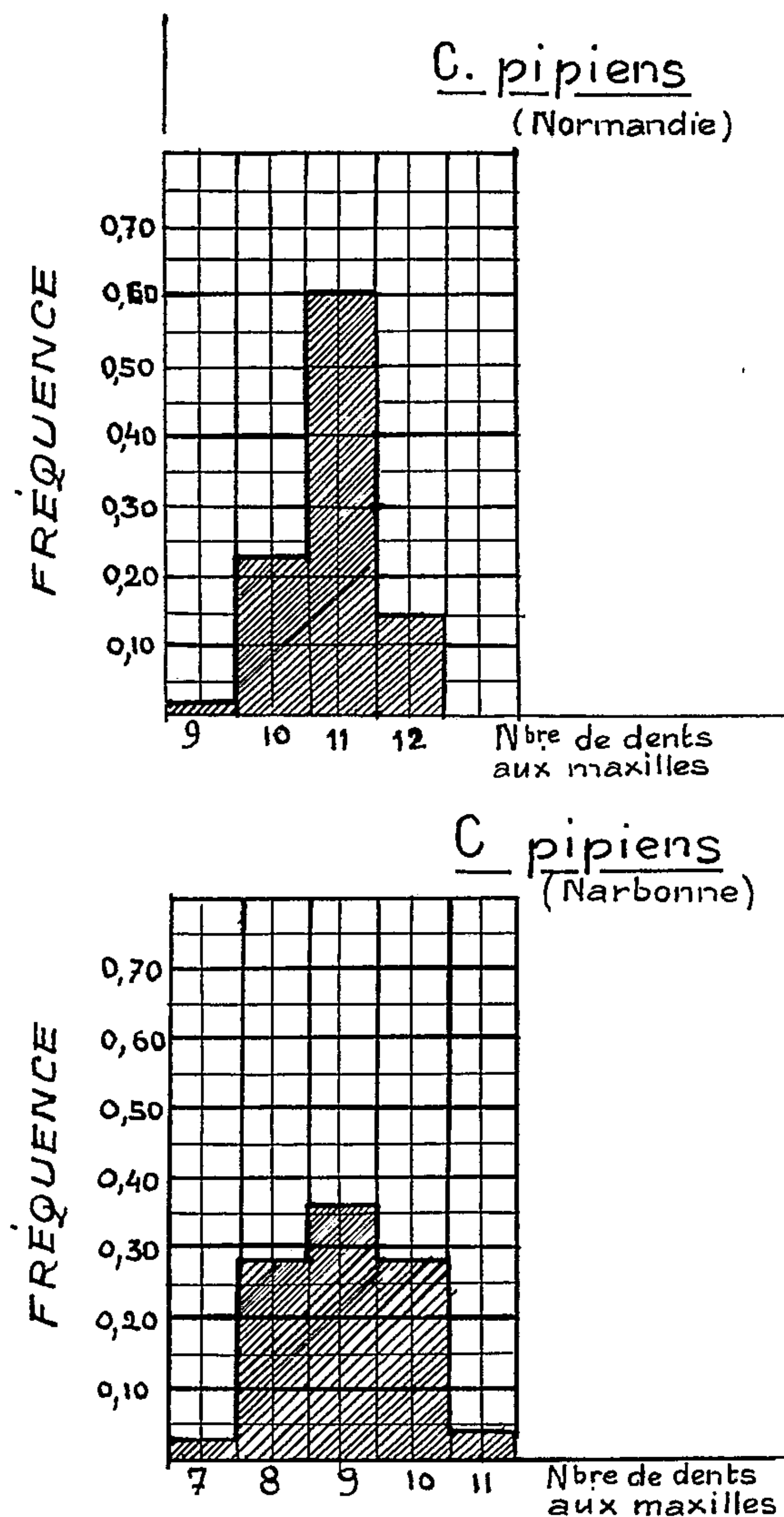


Fig. 2. — Graphiques comparés des indices maxillaires étudiés chez deux souches différentes de *C. pipiens pipiens* à diapause hivernale atténuée.

Dans la souche de Narbonne, au contraire (graphique du bas), le nombre des dents maxillaires varie de 7 à 11, avec un mode pour 9 dents.

Ces deux souches de *pipiens* appartiennent l'une et l'autre à un type biologique affecté de reproduction sub-continue, qui ne subit pas de diapause prolongée au cours de l'hiver, mais seulement un état de sub-diapause ([3]). Nous avons marqué ce caractère pour la souche dite de Normandie ([4]). Quant au moustique de Narbonne, recueilli par M. J. Hamon

à l'automne de l'an dernier dans la ville, il a manifesté, le 15 novembre 1958 à Paris, une très forte agressivité ornithophile expérimentale.

Les différences relevées dans les indices maxillaires entre ces deux représentants du *pipiens pipiens* laissent penser qu'on est, là encore, en présence d'entités distinctes, malgré la similitude apparente de leur biologie sur laquelle les éléments de connaissance nécessitent encore des études plus poussées.

En résumé, il apparaît que l'étude de l'armement maxillaire constitue pour la différenciation des éléments du complexe biologique, dans l'ensemble génotypique du *pipiens*, un test dont l'intérêt ne saurait être négligé.

(1) *Bull. Soc. Vaudoise des Sciences naturelles*, 66, n° 289, 1955, p. 125-140.

(2) É. ROUBAUD et S. GHELELOVITCH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 49.

(3) É. ROUBAUD, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 51, n° 4, juillet-août 1958, p. 520-524.

(4) É. ROUBAUD et J. COLAS-BELCOUR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 857.

(*Institut Pasteur, Service d'Entomologie médicale et C. N. R. S.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Filtration d'un anneau local déduite d'une valuation.*
Note (*) de M. **Jacques Augier**, présentée par M. René Garnier.

On trouvera ici quelques résultats sur la filtration définie sur un anneau local par une valuation discrète dominant cet anneau.

Données. — Un anneau A local, intègre, de dimension $d \geqq 2$; $\mathfrak{m}$ son idéal maximal, K son corps des fractions, ν une valuation discrète de K dominant A, B et $\mathfrak{p}$ l'anneau et l'idéal de ν ($A \subset B$ et $\mathfrak{p} \cap A = \mathfrak{m}$),

$$\mathfrak{m}_n = \mathfrak{p}^n \cap A = \{ x \in A \mid \nu(x) \geqq n \}.$$

On définit l'entier $\varphi(n)$ par $\mathfrak{m}_n \subset \mathfrak{m}^{\varphi(n)}$, $\mathfrak{m}_n \not\subset \mathfrak{m}^{\varphi(n)+1}$. On a $\varphi(n) < +\infty$.

On sait [(2), th. 2] que si A est analytiquement irréductible (i. e. si son complété $\mathfrak{m}$-adique est intègre), en particulier, ici, si A est complet, alors le degré de transcendance de $B/\mathfrak{p}$ sur $A/\mathfrak{m}$ est au plus $d-1$.

Nous allons étudier le comportement de $\varphi(n)$ dans les deux cas suivants :

1. *Cas où* $B/\mathfrak{p}$ *est une extension algébrique de degré fini de* $A/\mathfrak{m}$. — On démontre d'abord les lemmes suivants (les lemmes 2 et 3 sont classiques).

Lemme 1. — *Soit* $G = \sum_{n=0}^{+\infty} G^{(n)}$ *un anneau gradué intègre tel que* $G^{(0)}$ *soit un corps et que la dimension de l'espace vectoriel* $G^{(n)}$ *sur* $G^{(0)}$ *soit majorée. Alors* G *est nœthérien.*

Corollaire. — *Avec les données ci-dessus, si* $B/\mathfrak{p}$ *est une extension algébrique de degré fini de* $A/\mathfrak{m}$, *alors* $G(A) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathfrak{m}_n/\mathfrak{m}_{n+1}$ *est nœthérien.*

Lemme 2. — *Soit* $G = \sum_{n=0}^{+\infty} G^{(n)}$ *un anneau gradué.* « G *est nœthérien* » *équivaut à* « $G^{(0)}$ *est nœthérien et* G *est engendré sur* $G^{(0)}$ *par un nombre fini d'éléments homogènes* ».

Lemme 3. — $G(A) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathfrak{m}_n/\mathfrak{m}_{n+1}$ *est un anneau intègre.*

Le résultat établi est le suivant :

Théorème 1. — *Si* $B/\mathfrak{p}$ *est une extension algébrique de degré fini h de* $A/\mathfrak{m}$ *la suite* $\varphi(n)$ *est stationnaire; autrement dit, le filtre de base* $(\mathfrak{m}^n)$ *est strictement plus fin que le filtre de base* $(\mathfrak{m}_n)$.

Pour établir ce résultat, on construit une suite $\{b_n\}$ $(b_n \in A)$, telle que $\varphi(b_n) > \varphi(b_{n-1})$ et $o(b_n) = o(b_{n-1})$ [pour $x \in A$, $o(x)$ désigne l'entier k tel que $x \in \mathfrak{m}^k$ $x \notin \mathfrak{m}^{k+1}$].

On montre d'abord qu'il existe $N > 0$ et des éléments $a_n \in A$ tels que, pour $n \geq N$, on ait $\varphi(a_n) > o(a_n)$. Ceci est possible parce que la dimension de A est $d \geq 2$; en effet, après avoir trouvé a_n satisfaisant à $a_n \in \mathfrak{m}_{n^d}$, $a_n \notin \mathfrak{m}^{2hqn}$ (q entier > 0), (en utilisant le fait que la longueur de $A/\mathfrak{m}^n$ est polynomiale de degré d, pour n grand), on en déduit $n^d > 2hqn$ pour n assez grand.

La considération de $G(A) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathfrak{m}_n/\mathfrak{m}_{n+1}$ et l'application des lemmes 1, 2 et 3, permettent ensuite de trouver un polynome

$$P_n(X_1, \ldots, X_m) \in A[X_1, \ldots, X_m],$$

à coefficients non dans $\mathfrak{m}$, et des éléments $t_1, \ldots, t_m$ de A tels que [$g(x)$ désignant, pour $x \in A$, la forme initiale de x dans $G(A)$] $g(a_n) = g(P_n(t_1, \ldots, t_m))$, et par suite $\varphi(a_n - P_n(t_1, \ldots, t_m)) > \varphi(a_n)$. Enfin on peut choisir n (il suffit de le prendre assez grand) pour que $o(a_n - P_n(t_1, \ldots, t_m)) = o(a_n)$.

On pose $b_0 = a_n$, $b_1 = a_n - P_n(t_1, \ldots, t_m)$, et la suite $\{b_n\}$ se construit par récurrence en réitérant le procédé ci-dessus.

Complément au théorème 1. — Le résultat subsiste quand A n'est pas local, si $\mathfrak{m}$ est un idéal maximal de type fini, et si le degré du polynome $P(n) = l(A/\mathfrak{m}^n)$, ($n$ assez grand), est au moins égal à 2, comme c'est le cas pour $A = k[X_1, \ldots, X_p]$, $p \geq 2$, k corps, avec $\mathfrak{m} = (X_1, \ldots, X_p)$. Démonstration identique.

Corollaire. — *Si, outre les hypothèses précédentes, on suppose* A *nœthérien et complet, l'extension* $B/\mathfrak{p}$ *de* $A/\mathfrak{m}$ *ne peut pas être algébrique de degré fini.*

En effet, quand A est complet, le filtre de base $(\mathfrak{m}_n)$ est plus fin que celui de base $(\mathfrak{m}^n)$ [théorème de Chevalley, (1), chap. I, n° 3, prop. 2].

2. *Cas d'une valuation homogène d'un anneau de séries formelles.* — Le théorème 2 et ses corollaires sont également valables pour un anneau de polynomes, $\mathfrak{m}$ étant l'idéal engendré par les indéterminées.

Soit $A = k[[X_1, \ldots, X_n]]$, k étant un corps.

Une valuation φ sur A est dite *homogène* si la valuation de chaque série est égale au minimum des valuations de ses monomes. On peut alors calculer $\phi(n)$ exactement. Nous poserons $\alpha = \max(\varphi(X_i))$.

Théorème 2. — *Si la valuation* φ *est homogène, on a* $\phi(n) = n/\alpha$ *si* α *divise* n, $\phi(n) = [n/\alpha] + 1$ *si* α *ne divise pas* n; ($[n/\alpha]$ *désigne la partie entière de* n/α).

Il suffit de raisonner sur des monomes; posons $\varphi_i = \varphi(X_i)$. On a $n = \varphi_i q_i + r_i$, $r_i < \varphi_i$, et $q_1 \leq q_i$ si l'on suppose $\varphi_1 \geq \varphi_i$. On montre que, pour un monome $\lambda X_1^{p_1} \ldots X_h^{p_h} \in \mathfrak{m}_n$, on a $q_1 \leq \sum_{i=1}^{h} p_i$ si $\varphi_1 = \alpha$ divise n,

$q_1 \leqq \sum_{i=1}^{h} p_i - 1$ si v_1 ne divise pas n. Il y a égalité pour $X_1^{q_1}$ dans le premier cas, pour $X_1^{q_1+1}$ dans le second. On en déduit $\varphi(n)$.

COROLLAIRE 1. — *La fonction* φ *est convexe :* $\varphi(p+q) \leqq \varphi(p) + \varphi(q)$, *quels que soient* p *et* $q > 0$.

COROLLAIRE 2. — $\varphi(n) \to +\infty$ *quand* $n \to +\infty$,

$$\frac{\varphi(n)}{n} \geqq \frac{1}{\alpha} \qquad et \qquad \frac{\varphi(n)}{n} \to \frac{1}{\alpha} = \min\left(\frac{1}{v(X_i)}\right).$$

Nous avons enfin :

PROPOSITION 1. — *Si* A *est un anneau de séries formelles, et si* $B/\mathfrak{p}$ *est une extension transcendante de degré* $d-1$ [*valeur maximum*, cf. ([2])] *de* $A/\mathfrak{m}$, *et si* $(\psi(X_i/X_1))$ *est une base de transcendance de* $B/\mathfrak{p}$ *sur* $A/\mathfrak{m}$, (ψ *désigne l'application canonique de* B *sur* $B/\mathfrak{p}$), *alors la valuation* v *est homogène.*

Vérification d'abord sur les polynomes homogènes, puis sur les séries quelconques.

On a donc ici un cas où le degré de transcendance de $B/\mathfrak{p}$ sur $A/\mathfrak{m}$ est égal à sa plus grande valeur possible $d-1$, et où $\varphi(n)/n \geqq \beta > 0$, $[\varphi(n) \to +\infty]$. Ceci est à rapprocher du résultat de 1, où le degré de transcendance est 0, et où $\varphi(n)/n \to 0$, [$\varphi(n)$ stationnaire].

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) P. SAMUEL, *Mém. Sc. Math.*, 123, 1953.

(2) O. ZARISKI, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 35, n° 1, 1949, p. 62-66.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Interpolation d'espaces de Banach et applications.* Note (*) de M. **Emilio Gagliardo**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Suite des Notes (I) et (II).

1. Considérons deux couples d'espaces de Banach A, B et A′, B′ [avec $A \cap B$ et $A' \cap B'$ satisfaisant aux propriétés [2.I] de la Note (II)], et deux transformations linéaires et continues respectivement de A dans A′ et de B dans B′, qui coïncident dans $A \cap B$. On peut alors prolonger ces transformations en une transformation T linéaire et continue de l'espace E [envisagé dans (II)] dans E′ (défini de façon analogue à partir de A′, B′). Plus généralement on peut donner la

[1.I]. Définition. — *On dit que la transformation* T *de l'espace de Banach* E *dans l'espace de Banach* E′ *est « quasi linéaire »* (1) *par rapport aux sous-espaces* E_i *de* E′ *si à tout couple* u, λ *avec* $u \in E$, $Tu \in E_i$, λ *réel, on peut associer* $u' \in E_i$, *et à tout couple* v, $w \in E$ *avec* $Tv \in E_i$, $Tw \in E_j$, *on peut associer* $v' \in E_i$, $w' \in E_j$ *de telle façon que*

$$T(\lambda u) = \lambda u', \qquad \| u' \|_{E_i} \leqq c_0 \| T u \|_{E_i},$$
$$T(v + w) = v' + w', \qquad \| v' \|_{E_i} \leqq c_1 \| T v \|_{E_i}, \qquad \| w' \|_{E_j} \leqq c_1 \| T w \|_{E_j}.$$

[1.II]. Théorème. — *Soit* T *une transformation de* E *dans* E′ *quasi linéaire par rapport à* A′, B′, *et qui transforme* A *dans* A′, B *dans* B′ *de telle façon que*

$$\| T v \|_{A'} \leqq H \| v \|_{A}, \qquad \| T w \|_{B'} \leqq K \| w \|_{B} \qquad (H, K > 0).$$

Soit C *un espace de Banach intermédiaire entre* A *et B donné par une fonctionnelle* F[M] *quasi linéaire, de type positif, et quasi continue, et soit* C′ *l'espace intermédiaire entre* A′ *et* B′ *donné par la même fonctionnelle.*

Alors T *transforme* C *dans* C′ *et l'on a*

$$\| T u \|_{C'} \leqq J \| u \|_{C} \qquad (J > 0).$$

[1.III]. Remarque. — *Si* F[M] *satisfait à*

$$F[\{(\lambda x, y)\}] = \lambda^{1-\theta} F[\{(x, y)\}], \qquad F[\{(x, \lambda y)\}] = \lambda^{\theta} F[\{(x, y)\}]$$

on a

$$J = c_3 H^{1-\theta} K^{\theta} \qquad (\textit{avec } c_3 = 1 \textit{ si la transformation } T \textit{ est linéaire}).$$

2. La théorie générale que nous venons d'esquisser va donner, lorsqu'on prend pour A et B des espaces fonctionnels de l'Analyse, de très nombreux théorèmes d'interpolation. (Nous construirons, notamment, les espaces d'interpolation des espaces W_p^r de S. L. Sobolev.) Nous nous bornons, pour l'instant, aux espaces L_p.

Il s'agit de choisir de façon convenable la fonctionnelle F[M] envisagée dans la Note (II). Soit L la frontière du domaine M. On peut considérer les

fonctionnelles suivantes :

$$(2.1)\qquad F_\theta[M] \equiv F_\theta[L] = \sup x^{1-\theta} y^\theta \qquad [(x, y) \in L,\ 0 \leqq \theta \leqq 1];$$

$$(2.2)\qquad F_{\alpha\beta\gamma\delta}[M] \equiv F_{\alpha\beta\gamma\delta}[L] = \left(\int_L x^\alpha y^\beta \,|\, dx \,|^\gamma \,|\, dy \,|^\delta \right)^{\frac{1}{\alpha+\beta+1}} \qquad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \geqq 0,\ \gamma + \delta = 1)\ (^2).$$

On obtient, par exemple, un théorème de M. Riesz-J. Marcinkiewicz (3) sous la forme :

[2.I]. Théorème. — *Soit* T *une transformation quasi linéaire [au sens de* (1)] *qui transforme* $L_p(\Omega)$ *dans* $L_{p'}(\Omega')$ $(p' \geqq p)$, *et* $L_q(\Omega)$ *dans* $L_{q'}(\Omega')$ $(q' \geqq q)$ (4), *de telle façon que*

$$\| T v \|_{L_{p'}(\Omega')} \leqq H \| v \|_{L_p(\Omega)}, \qquad \| T w \|_{L_{q'}(\Omega')} \leqq K \| w \|_{L_q(\Omega)}.$$

On a alors

$$\| T u \|_{L_{r'}(\Omega')} \leqq c_4 H^{1-\theta} K^\theta \| u \|_{L_r(\Omega)} \quad (^5),$$

avec

$$\frac{1}{r} = \frac{1-\theta}{p} + \frac{\theta}{q}, \qquad \frac{1}{r'} = \frac{1-\theta}{p'} + \frac{\theta}{q'} \qquad (0 \leqq \theta \leqq 1) \quad (^6).$$

On démontre aussi le

[2.II]. Théorème. — *Soient* μ_0, μ_1 *deux mesures définies sur* Ω, *et* μ_θ *la mesure donnée par* $\mu_\theta(I) = \int_I f_0^{1-\theta} f_1^\theta \, d\mu \ (0 < \theta < 1)$, *avec* $\mu = \mu_0 + \mu_1$, *et* f_0, f_1 *définies par* $\mu_i(I) = \int_I f_i(x)\, d\mu$ $(i = 1, 2)$.

Soient μ'_0, μ'_1, μ'_θ *analoguement définies sur* Ω'.

Soit T *une transformation quasi linéaire [au sens de* (1)] *telle que*

$$\| T v \|_{L_p(\Omega', \mu'_0)} \leqq H \| v \|_{L_p(\Omega, \mu_0)}, \qquad \| T w \|_{L_p(\Omega', \mu'_1)} \leqq K \| w \|_{L_p(\Omega, \mu_1)} \qquad (1 < p < +\infty).$$

On a alors

$$\| T u \|_{L_p(\Omega', \mu'_\theta)} \leqq c_5 H^{1-\theta} K^\theta \| u \|_{L_p(\Omega, \mu_\theta)} \quad (^7).$$

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) Soient E, E′ deux classes de *fonctions*. On dit qu'une transformation $u \to Tu$ de E dans E′ est « quasi linéaire » si l'on a (presque partout) : $| T(\lambda u) | \leqq c_0 | \lambda T u |$ (λ réel, $c_0 > 0$); $| T(u_1 + u_2) | \leqq c_1 (| T u_1 | + | T u_2 |)$ $(c_1 > 0)$. En autres termes, on suppose que, à tout couple u, λ ($u \in E$, λ réel), on peut associer une fonction $\varphi(x)$, et à tout couple u_1, $u_2 (\in E)$ on peut associer un couple de fonctions $\psi(x)$, $\chi(x)$, de telle façon que $T(\lambda u) = \varphi(x) \lambda T(u)$, $T(u_1 + u_2) = \psi(x) T u_1 + \chi(x) T u_2$, avec $| \varphi(x) | \leqq c_0$, $| \psi(x) | \leqq c_1$, $| \chi(x) | \leqq c_1$. Cette notion est donnée lorsqu'on introduit dans E′ des normes telles que $\| f(x) g(x) \| \leqq c_2 \sup | f(x) | . \| g(x) \|$ et donc est généralisée par [1.I].

(2) La norme envisagée dans la Note (I) est équivalente à (2.2) (avec $\beta = \gamma = 0$).

(3) M. Riesz, *Acta Math.*, 49, 1926, p. 465-497.

(4) Si T est linéaire alors les conditions $p' \geqq p$, $q' \geqq q$ peuvent être supprimées.

(5) Tous les espaces $L_p(\Omega)$, $L_{p'}(\Omega')$ peuvent être pris par rapport à deux mesures μ, μ' arbitraires.

(6) Si $p = +\infty$, $q = 1$, la constante c_4 ne dépend pas de r. Cela donne une contribution à la résolution d'une question signalée par A. Zygmund, *J. Math. pures et appl.*, (9), 35, 1956, p. 223-248.

(7) Si T est « sublinéaire » [c'est-à-dire satisfait aux conditions données dans (1) avec $c_0 = c_1 = 1$] les théorèmes [2.I] et [2.II] sont contenus dans un théorème de E. M. Stein et G. Weiss, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 87, 1958, p. 159-172.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Un théorème d'existence et unicité dans les équations de Navier-Stokes en dimension* 2.
Note de MM. **Jacques-Louis Lions** et **Giovanni Prodi**, présentée par M. Jean Leray.

Démonstration de l'unicité des solutions turbulentes de Leray (1) des équations de Navier-Stokes, en dimension 2.

Les notations sont celles de (2); rappelons-les brièvement : Ω est un ouvert de R^2; H est l'espace de Hilbert des fonctions $f=(f_1, f_2)$, où $f_i \in L^2(\Omega)$, *réelle*; si f, $g \in H$, on posera

$$(f, g)=\int_{\Omega}(f_1 g_1+f_2 g_2)\,dx, \qquad |f|=(f, f)^{\frac{1}{2}};$$

on désigne par V le complété, pour la norme hilbertienne

$$\left(\int_{\Omega}(\psi_1^2+\psi_2^2+(\operatorname{grad}\psi_1)^2+(\operatorname{grad}\psi_2)^2)\,dx\right)^{\frac{1}{2}},$$

des fonctions $\psi=(\psi_1, \psi_2)$, où ψ_i est une fois continûment différentiable à support compact dans $\overline{\Omega}$, nulle sur la frontière de Ω, avec $\operatorname{div}\psi=0$. Pour u, $v \in V$, on pose

$$((u, v))=\sum_{i,j}\int_{\Omega}(D_i u_j)(D_i v_j)\,dx, \qquad D_i=\frac{\partial}{\partial x_i}, \qquad \|u\|=((u, u))^{\frac{1}{2}}.$$

Enfin pour u, v, w dans V, on pose

$$b(u, v, w)=\sum\int_{\Omega}u_k(D_k v_i)\,w_i\,dx.$$

Si X est un espace de Hilbert quelconque, on désigne par $L^p(0, T; X)$ (resp. $L^p_{\mathrm{loc}}(0, \infty; X)$) l'espace des fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable sur $(0, T)$ (resp. pour tout T fini), à valeurs dans X.

Théorème. — *La dimension est* 2. *On donne une fonction* f *dans* $L^2_{\mathrm{loc}}(0, \infty; H)$, *et* a *dans* $\overline{V}$ = *adhérence de* V *dans* H. *Alors il existe une fonction* u *et une seule qui vérifie*

(1) $$u \in L^2_{\mathrm{loc}}(0, \infty; V), \qquad u \in L^\infty_{\mathrm{loc}}(0, \infty; H),$$

(2) $$\int_0^\infty \{-(u(t), \Phi'(t))+\nu((u, (t), \Phi(t)))-b(u(t), \Phi(t), u(t))\}\,dt = \int_0^\infty (f(t), \Phi(t))\,dt+(a, \Phi(0)),$$

pour toute fonction Φ *continue à support compact dans* $t \geq 0$, *à valeurs dans* V, *avec* $\Phi'=(d/dt)\Phi \in L^2(0, \infty; H)$.

Les fonctions u vérifiant (1) et (2) sont essentiellement les solutions turbulentes de Leray [1].

Existence. — Le résultat d'existence est une généralisation des résultats de [1], [3] et une variante de [4]; la démonstration est immédiate en utilisant les majorations *a priori* de [2] et la méthode de Faedo-Galerkine, comme dans [3] et [5].

Unicité. — 1° Soit v une deuxième solution de (1), (2); on prolonge les fonctions u et v par o pour $t < 0$, et l'on pose $w = u - v$. Si Φ désigne une fonction continue à support compact à valeurs dans V, définie sur $(-\infty, +\infty)$, avec Φ' dans $L^2(-\infty, \infty; H)$, on a

$$\begin{aligned}(3)\quad &\int_{-\infty}^{+\infty} \{-(w(t), \Phi'(t)) + \nu((w(t), \Phi(t)))\}\, dt \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \{b(w(t), \Phi(t), u(t)) + b(v(t), \Phi(t), w(t))\}\, dt.\end{aligned}$$

2° Soit $L^4 = L^4(\Omega) \times L^4(\Omega)$; si $f = (f_1, f_2) \in L^4$, on pose

$$|f|_{L^4} = \left(\int_\Omega f_1^4\, dx\right)^{\frac{1}{4}} + \left(\int_\Omega f_2^4\, dx\right)^{\frac{1}{4}}.$$

D'après l'inégalité utilisée dans [4], [6], on a

$$|u(t)|_{L^4}^2 \leq k_1 |u(t)| . \| u(t) \| \quad [7],$$

d'où suit que toute fonction u qui vérifie (1) a la propriété

$$(4)\qquad u \in L^4(0, T; L^4) \quad \text{pour tout T fini.}$$

3° Soit T fini fixé quelconque, $s \in]0, T[$. On pose

$$\theta_{n,s}(t) = \theta(t) = \left\{ 1 \text{ si } t \leq s,\ n\left(s + \frac{1}{n} - t\right) \text{ si } s \leq t \leq s + \frac{1}{n},\ 0 \text{ si } t \geq s + \frac{1}{n} \right\};$$

on désigne par $\rho_m(t)$ une fonction indéfiniment différentiable paire, $\rho_m(t) \geq 0$, à support dans $(-1/m, 1/m)$, $\int \rho_m(t)\, dt = 1$. Soit enfin

$$(5)\qquad \Phi_{n,m,s} = \Phi = ((\theta w) \star \rho_m)\, \theta.$$

Il est loisible de prendre dans (3) la fonction Φ définie par (5).

On note que la fonction ρ_m étant *paire*,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\theta w, ((\theta w) \star \rho_m)')\, dt = 0.$$

En utilisant (4) et notant que $b(v(t), \theta(t) w(t), \theta(t) w(t)) = 0$ p. p., on obtient à partir de (3) [où Φ est définie par (5)], en faisant tendre m vers l'infini :

$$-\int \theta\theta' |w(t)|^2\, dt + \nu \int \| \theta w(t) \|^2\, dt = \int b(\theta(t) w(t), \theta(t) w(t), u(t))\, dt.$$

On fait maintenant tendre n vers l'infini dans cette relation. Comme

$$-\int \theta\theta' \,|\, w(t) \,|^2 \, dt \to \frac{1}{2} \,|\, w(s) \,|^2$$

sur l'ensemble de Lebesgue de la fonction $t \to |\, w(t) \,|^2$, on en déduit

$$(6) \quad |\, w(s) \,|^2 + 2\nu \int_0^s \|\, w(t) \,\|^2 \, dt = 2 \int_0^s b(w(t),\, w(t),\, u(t)) \, dt \quad \text{p. p.}, \qquad s \in (0, T).$$

Comme

$$|\, b(w(t),\, w(t),\, u(t)) \,| \leq k_2 \,|\, w(t) \,|_{L^4} \,\|\, w(t) \,\|\, |\, u(t) \,|_{L^4},$$

on en déduit par application de l'inégalité déjà utilisée en 2°,

$$\left| 2 \int_0^s b(w(t),\, w(t),\, u(t)) \, dt \right| \leq 2\nu \int_0^s \|\, w(t) \,\|^2 \, dt + k_3 \int_0^s |\, u(t) \,|_{L^4}^4 \,|\, w(t) \,|^2 \, dt,$$

d'où

$$|\, w(s) \,|^2 \leq k_3 \int_0^s |\, u(t) \,|_{L^4}^4 \,|\, w(t) \,|^2 \, dt \quad \text{p. p.}, \qquad s \in (0, T).$$

Comme d'après (4) la fonction $t \to |\, u(t) \,|_{L^4}^4$ est sommable sur (0, T), on en déduit que $w = 0$ p. p. dans (0, T), d'où le théorème d'unicité.

Remarque. — La construction (5) de Φ est très voisine d'une construction donnée par Lions, Cours Peccot (1959), à propos de problèmes linéaires; une construction très semblable a été donnée indépendamment par G. Prodi, 2e cycle des Séminaires d'Analyse de Pise (1959) (à paraître aux *Annali di Mat.*). Voici cette dernière construction : $\theta_{n,s}$ et ρ_m étant choisis, comme ci-dessus, on prend

$$\Phi(t) = \theta_{n,s}(t)\, \psi_m(t), \qquad \psi_m(t) = ts^{-1}\, w(s) + w^\star \star \rho_m \star \rho_m(t),$$

où $w^\star(t) = w(t) - ts^{-1}\, w(s)$ dans (0, s), 0 ailleurs.

On porte cette fonction Φ dans (3); faisant tendre n vers l'infini, on obtient, p. p. en s :

$$(7) \quad (w(s),\, \psi_m(s)) + \int_0^s \{ -(w,\, \psi'_m) + \nu((w,\, \psi_m)) \} \, dt = \int_0^s \{ b(w,\, \psi_m,\, u) + b(v,\, \psi_m,\, w) \} \, dt$$

et faisant tendre m vers l'infini dans (7), on obtient (6).

(1) J. Leray, *J. Math. pures et appl.*, 13, 1934, p. 331-418; *Acta Math.*, 63, 1934, p. 193-248.

(2) J. L. Lions, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2847.

(3) E. Hopf, *Math. Nachr.*, 4, 1950-1951, p. 213-231.

(4) O. A. Ladyzenskaya, *Doklady*, 123, 1958, p. 427-430.

(5) A. A. Kicelev et O. A. Ladyzenskaya, *Isvestia Akad. Nauk*, 21, 1957, p. 655-680.

(6) Des inégalités plus générales sont dues à E. Gagliardo et L. Nirenberg, *Congrès Inter. Math.*, 1958.

(7) Les k_i désignent des constantes diverses.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur la détermination des nombres de stabilité et du nombre chromatique d'un graphe.* Note de M. **Khaled Maghout**, transmise par M. Georges Darmois.

L'utilisation de l'algèbre de Boole permet une détermination simple des ensembles extérieurement stables minimaux, et des ensembles intérieurement stables maximaux, et d'arriver par ces derniers à déterminer le nombre chromatique d'un graphe.

Étant donné les opérations (.), (+), (′) dans l'algèbre de Boole, correspondant respectivement à (et), (ou), (pas), dans l'algèbre des propositions (2) on aura à utiliser les propriétés

$$a + ab = a, \tag{1}$$

$$(a + bc)(b + ad) = (a + bc)(b + d). \tag{2}$$

Pour trouver les ensembles extérieurement stables minimaux, exprimons qu'un tel ensemble contient, pour chaque sommet du graphe $G = (X, \Gamma)$, ou bien le sommet lui-même, ou bien un de ses descendants immédiats. La propriété (1) nous permet de trouver, par cette méthode, tous les ensembles extérieurement stables minimaux. Ainsi pour le graphe de la figure 4-11, p. 42 de ([1]), on a

$$\begin{aligned} T &= a(b + a)(c + a + e)(d + b + e)(e + b)(f + g + b)(g + e) \\ &= abe + abg + aef + aeg. \end{aligned}$$

Les ensembles $\{a, b, e\}$, $\{a, b, g\}$, $\{a, e, f\}$, $\{a, e, g\}$, sont les ensembles extérieurement stables minimaux, d'où le nombre de stabilité externe $\beta(G) = 3$.

Au lieu des ensembles intérieurement stables maximaux S_i, cherchons des ensembles complémentaires $S'_i = X - S_i$ qui sont minimaux.

Exprimons donc dans une fonction logique S' qu'on obtient un tel ensemble en prenant pour un sommet quelconque x de X, soit le sommet x, soit tous les sommets adjacents à x; donc pour le graphe précédent, on a

$$\begin{aligned} S' &= (a + bc)(b + afed)(c + ae)(d + be)(e + bdg)(f + bg)(g + ef) \\ &= (a + bc)(b + fed)(c + e)(d + e)(e + g)(f + g) \\ &= abeg + abef + adef + bcdg + bcef + bceg. \end{aligned}$$

L'utilisation de la matrice associée nous permet aussi d'écrire facilement S'. On peut aussi compléter par symétrie la matrice et ne considérer que sa moitié, d'après la propriété (2).

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*
S_1	0	0	1	1	0	1	0
S_2	0	0	1	1	0	0	1
S_3	0	1	1	0	0	0	1
S_4	1	0	0	0	1	1	0
S_5	1	0	0	1	0	0	1
S_6	1	0	0	1	0	1	0

La figure 1 nous donne les ensembles intérieurement stables maximaux, d'où $\alpha(G) = 3$.

Cette table et ces ensembles nous permettent de déterminer le nombre chromatique $\gamma(G)$, qui est le nombre minimum d'ensembles intérieurement stables recouvrant X. Puisqu'on connaît tous les ensembles intérieurement stables maximaux, exprimons que pour colorier un sommet quelconque x il faut choisir un des ensembles stables qui le contiennent [*voir* ([3]), chap. 5, pour une méthode analogue dans les problèmes des circuits électriques]; donc on a

$$X = (S_4 + S_5 + S_6).S_3.(S_1 + S_2 + S_3)(S_1 + S_2 + S_5 + S_6).S_4.(S_1 + S_4 + S_6)(S_2 + S_3 + S_5)$$
$$= S_3.S_4.(S_1 + S_2 + S_5 + S_6)$$

Il faut donc utiliser trois couleurs : pour S_3, S_4, et l'un des ensembles S_1, S_2, S_5, S_6; d'où $\gamma(G) = 3$.

([1]) C. Berge, *Théorie des graphes et ses applications*, 1958.
([2]) Birkhoff et Mac Lane, *A survey of modern algebra*, 1954.
([3]) S. M. Caldwell, *Switching circuits and logical design*, 1958.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement hypersonique d'un fluide parfait sur une aile mince comportant un bord d'attaque émoussé.* Note de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Dans une Publication antérieure [1] l'écoulement sur une plaque plane comportant un bord d'attaque émoussé a été étudié. Les méthodes utilisées peuvent être étendues à l'étude d'écoulements bidimensionnels sur un profil mince ou une ogive mince de révolution dont la pointe est émoussée.

Soit a l'épaisseur du bord d'attaque, et $r = f(x)$ l'équation du profil ou de l'ogive; l'effet du bord d'attaque revient à créer une couche d'entropie dans laquelle l'écoulement est du type écoulement de source, sans gradient de pression normalement à l'obstacle. Il en résulte que l'écoulement conventionnel de la théorie hypersonique des petites perturbations s'effectue sur un obstacle fictif $r = r_e(x)$ constitué par la frontière extérieure de la couche d'entropie. Les méthodes de [1] permettent alors de montrer que, si $p(x)$ désigne la pression à l'abscisse x sur l'obstacle, on a (l'indice ∞ caractérise l'écoulement incident uniforme)

$$r_e(x) = \left\{ [f(x)]^{1+\varepsilon} + \alpha a^{1+\varepsilon} \left[\frac{p_\infty}{p(x)} \right]^{\frac{1}{\gamma}} \right\}^{\frac{1}{1+\varepsilon}}. \tag{1}$$

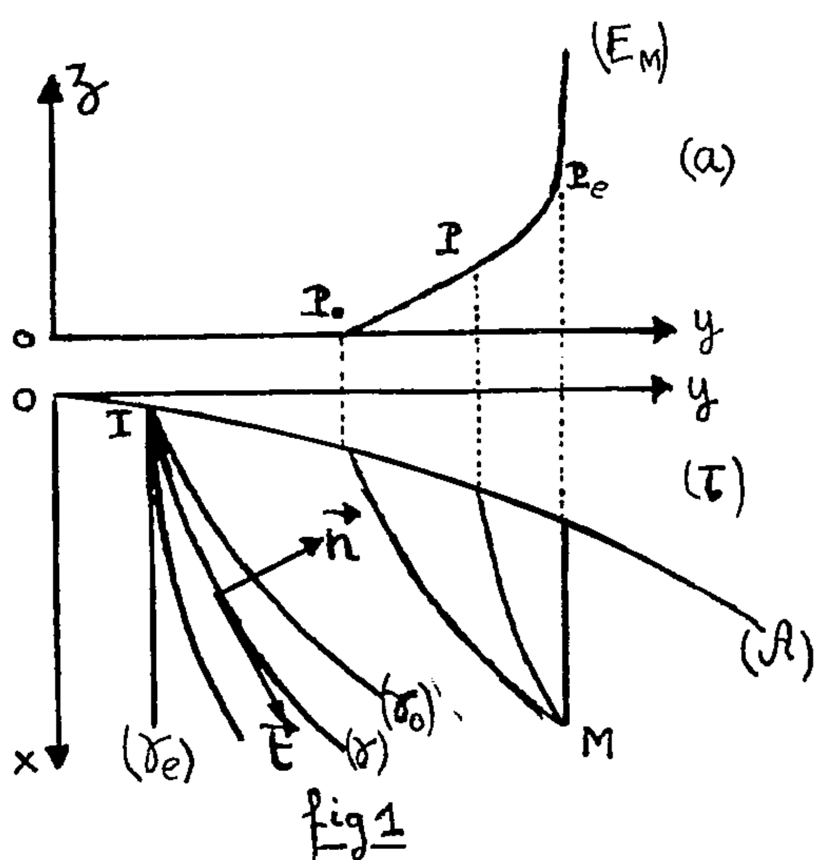
Dans cette formule, $\varepsilon = 0$ ou 1 selon qu'il s'agit d'un écoulement plan ou de révolution, et α est un paramètre qui caractérise l'effet de bord d'attaque, lequel se calcule comme suit : soit S l'entropie spécifique et ρ la masse spécifique du gaz dont l'équation d'état est $p/p_\infty = [\rho/\rho_\infty G(S)]^\gamma$, enfin, soit $\psi = \rho_\infty U_\infty [a^{1+\varepsilon}/(1+\varepsilon)] \bar{\psi}$ la fonction de courant, alors on a

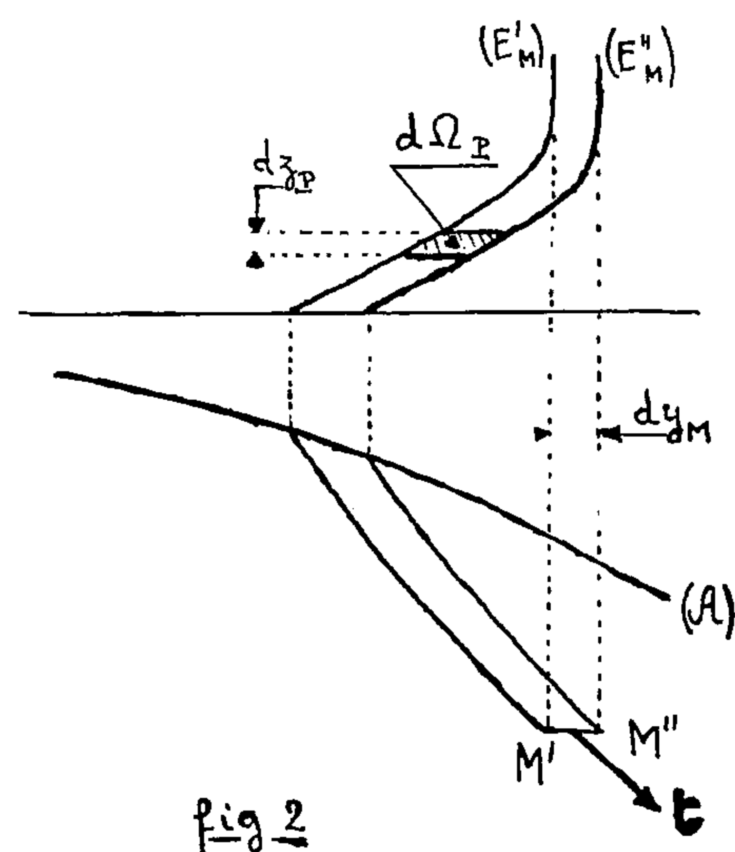
$$\alpha = \int_0^\delta G[S(\bar{\psi})]\, d\bar{\psi}. \tag{2}$$

Dans cette formule, $S(\bar{\psi})$ désigne l'entropie immédiatement en aval de l'onde de choc de tête, et δ qui est en règle générale de l'ordre de l'unité a la même signification que dans la Note précitée.

2. On se propose ici d'étendre les considérations précédentes au cas de l'écoulement tridimensionnel sur une aile mince comportant un bord d'attaque [ligne $(\mathcal{A})$ de la figure 1 b] émoussé. Ici encore l'écoulement peut être séparé en deux zones : une zone extérieure qui relève de la théorie des petites perturbations et une zone intérieure ou couche d'entropie dont la description est envisagée ici. L'aile est aplatie sur le plan xOy et l'équation de sa surface est $z = f(x, y)$; l'écoulement incident est parallèle à Ox. Un point $\mathcal{M}$ de la couche d'entropie est caractérisé d'une part par sa projection M sur xOy, d'autre part, par la trace P sur un plan $x = x_0$, situé en amont du bord d'attaque, de la ligne de courant (Γ) qui passe

en $\mathcal{M}$. Lorsque le point $\mathcal{M}$ décrit un segment parallèle à Oz dans la couche d'entropie, le point P décrit un arc de courbe (E_M) comme il est expliqué sur la figure 1. La figure 1 a est un rabattement du plan $x = x_0$, après amplification considérable des cotes. Le premier problème qui se pose est la détermination des lignes de courant dans la couche d'entropie. Il est possible de se convaincre que la pression est indépendante de z dans la couche d'entropie de sorte que $p = p(M)$ ne dépend que de la position du point M. Supposons connue $p(M)$, l'entropie sur une ligne de courant est constante de sorte qu'on peut écrire $S = S(P)$. Soit $\mathbf{t}(P, M)$ le vecteur unitaire tangent à la projection (γ) de la ligne de courant (Γ) et enfin,





soit M_∞ le nombre de Mach de l'écoulement incident, on peut montrer que, si $\mathbf{n} = \mathbf{z} \wedge \mathbf{t}$,

$$\mathbf{n}(M).[\mathbf{t}(P, M).\nabla\mathbf{t}(P, M)] = -[(\gamma - 1)M_\infty^2]^{-1}G[S(P)]\mathbf{n}(M).\nabla\left\{\left[\frac{p(M)}{p_\infty}\right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right\}. \tag{3}$$

Cette équation détermine la forme des lignes (γ) dès que leur direction initiale est connue sur le bord d'attaque $(\mathcal{A})$. Si l'épaisseur a de ce dernier est très petite par rapport au rayon de courbure de la courbe $(\mathcal{A})$, autrement dit si le rayon de courbure du bord d'attaque dans le plan de l'aile est très grand par rapport au rayon de courbure dans un plan normal à l'aile, on peut se convaincre que les lignes (γ), à l'approximation considérée ici, doivent quitter $(\mathcal{A})$ parallèlement à Ox. Il est clair que, lorsque la distribution S(P) de l'entropie est connue, et cela nécessite la connaissance de l'onde de tête dans la région du bord d'attaque, le réseau des lignes (γ) peut être déterminé grâce à (3). Sur la figure 1 b on a représenté un faisceau de lignes de courant issues d'un point I de $(\mathcal{A})$; la ligne (γ_e) est tracée sur la frontière de la couche d'entropie, à l'approximation considérée c'est une droite parallèle à Ox; la ligne (γ_0) est tracée sur la surface de l'obstacle;

en règle générale les lignes (γ) situées à l'intérieur de la couche d'entropie sont déviées vers les régions de faible pression.

3. La structure de la couche d'entropie vient d'être décrite en projection sur le plan xOy, cette description est complétée en donnant la fonction $z(P, M)$ donnant la distance du point $\mathcal{M}(P, M)$ à sa projection M. D'une manière analogue à (1), en désignant par a une mesure de l'épaisseur du bord d'attaque, on a

$$z(P, M) = f(M) + a\,\alpha(M)\,Y(P, M)\left[\frac{p_\infty}{p(M)}\right]^{\frac{1}{\gamma}}. \tag{4}$$

La fonction $Y(P, M)$ est égale à zéro pour les lignes de courant tracées sur l'aile, soit $Y(P_0, M) = 0$; elle est égale à 1 pour les lignes de courant tracées sur la frontière de la couche d'entropie, soit $Y(P_e, M) = 1$. Les fonctions $\alpha(M)$ et $Y(P, M)$ sont déterminées comme suit : donnons au point M un déplacement $d\mathbf{M} = \mathbf{y}\,dy_M$, la ligne (E_M) balaie le domaine compris entre (E'_M) et (E''_M) sur la figure 2; soit $d\Omega_P$ l'aire comprise entre (E'_M) et (E''_M) et deux parallèles à Oy, on peut écrire

$$d\Omega_P = F(P, M)\,\mathbf{x}.\mathbf{t}(P, M)\,dz_P\,dy_M, \tag{5}$$

la fonction $F(P, M)$ ne dépendant que du point P et du point M; dans ces conditions, on a

$$\alpha(M)\,Y(P, M) = \int_{P_0}^{P} G[S(P')]\,F(P', M)\,d\left(\frac{z_{P'}}{a}\right). \tag{6}$$

4. Lorsqu'on se déplace sur la ligne (E_M) la courbe donnant $G(S)$ en fonction de z_P présente une très forte courbure, schématisable par une cassure en un certain point P_e qui peut être pris comme trace de la frontière de la couche d'entropie sur (E_M). On a ainsi

$$\alpha(M) = \int_{P_0(M)}^{P_e(M)} G[S(P')]\,F(P', M)\,d\left(\frac{z_{P'}}{a}\right), \tag{7}$$

et la frontière de la couche d'entropie est donnée par l'équation

$$z_e(M) = f(M) + a\,\alpha(M)\left[\frac{p_\infty}{p(M)}\right]^{\frac{1}{\gamma}}. \tag{8}$$

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2842.

AÉRODYNAMIQUE. — *Le problème de l'onde de choc attachée stationnaire dans les gaz ionisés.* Note (*) de M. **Henri Cabannes**, présentée par M. Joseph Pérès.

On détermine, pour un gaz doué d'une conductivité électrique infinie, des écoulements stationnaires avec onde de choc attachée à la pointe d'un dièdre; le résultat suivant est obtenu : la présence d'un champ magnétique a pour effet d'augmenter la traînée et de diminuer la température.

1. Nous considérons un fluide compressible doué d'une conductivité électrique supposée infinie; la viscosité et la conductivité thermique sont négligées. Nous désignons par $\vec{H}$ le champ magnétique, par $\vec{V}$ la vitesse du fluide, par p la pression, par ρ la masse spécifique, par γ l'indice adiabatique et par μ la perméabilité magnétique. Lorsqu'une onde de choc de vecteur unitaire $\vec{n}$ se propage avec la vitesse U, les quantités suivantes $\left(\text{en posant } H_n = \vec{H}.\vec{n} \text{ et } V_n = \vec{V}.\vec{n}\right)$ demeurent continues à la traversée de l'onde de choc ([1]) :

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} (V_n - U)\vec{H} - H_n\vec{V}, \\ (V_n - U)\rho\vec{V} + \vec{n}\left(p + \dfrac{\mu H^2}{8\pi}\right) - \dfrac{\mu H_n \vec{H}}{4\pi}, \\ (V_n - U)\rho, \\ (V_n - U)\left(\dfrac{\rho V^2}{2} + \dfrac{p}{\gamma - 1} + \dfrac{\mu H^2}{8\pi}\right) + V_n\left(p + \dfrac{\mu H^2}{8\pi}\right) - \dfrac{\mu H_n \vec{V}.\vec{H}}{4\pi}. \end{array}\right.$$

2. Nous avons appliqué ces résultats au problème de l'onde de choc attachée stationnaire à la pointe d'un dièdre d'angle 2θ. L'état du fluide avant le choc (repéré par l'indice 1) est supposé uniforme, le champ magnétique et la vitesse étant colinéaires, parallèles au plan bissecteur du dièdre et perpendiculaire à l'arête. Pour certaines vitesses, l'écoulement comprend une onde de choc attachée à l'arête du dièdre et derrière laquelle l'écoulement est encore uniforme. En fonction de l'angle β que fait le plan du choc avec le plan bissecteur du dièdre, l'état du fluide après le choc (repéré par l'absence d'indice) s'exprime par les relations (2), déduites de la conservation à travers l'onde des quantités (1).

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{l} H = H_1 \dfrac{\sin\beta}{\sin(\beta - \theta)}, \\ V = V_1 \dfrac{\cos\beta}{\cos(\beta - \theta)} + \dfrac{\mu H_1^2}{4\pi\rho_1 V_1} \dfrac{\sin\theta}{\sin(\beta - \theta)\cos(\beta - \theta)}, \\ p + \dfrac{\mu H^2}{8\pi} = p_1 + \rho_1 V_1^2 \dfrac{\sin\theta \sin\beta}{\cos(\beta - \theta)} + \dfrac{\mu H_1^2}{8\pi} \dfrac{\cos(\beta + \theta)}{\cos(\beta - \theta)}, \\ \dfrac{\rho_1}{\rho} = \dfrac{\operatorname{tg}(\beta - \theta)}{\operatorname{tg}\beta} + \dfrac{\mu H_1^2}{4\pi\rho_1 V_1^2}\left\{1 - \dfrac{\operatorname{tg}(\beta - \theta)}{\operatorname{tg}\beta}\right\}. \end{array}\right.$$

Les angles β et θ sont reliés par l'équation (3), dans laquelle les coefficients A, B, C sont définis par les formules (11) de la référence ([1]); x et ε sont des paramètres sans dimensions

$$\mathrm{A}x^4 + (\mathrm{B}\varepsilon^2 - 1)x^2 + \varepsilon^2(\mathrm{C}\varepsilon^2 + 1) = 0, \tag{3}$$

$$x^2 = \frac{\rho_1 \mathrm{V}_1^2}{\gamma p_1}, \qquad \varepsilon^2 = \frac{\mu \mathrm{H}_1^2}{4\pi\gamma p}. \tag{4}$$

L'équation (3) est du cinquième degré en tg β et du troisième degré en tg θ; ses racines sont représentées sur les figures 1 pour un dièdre de

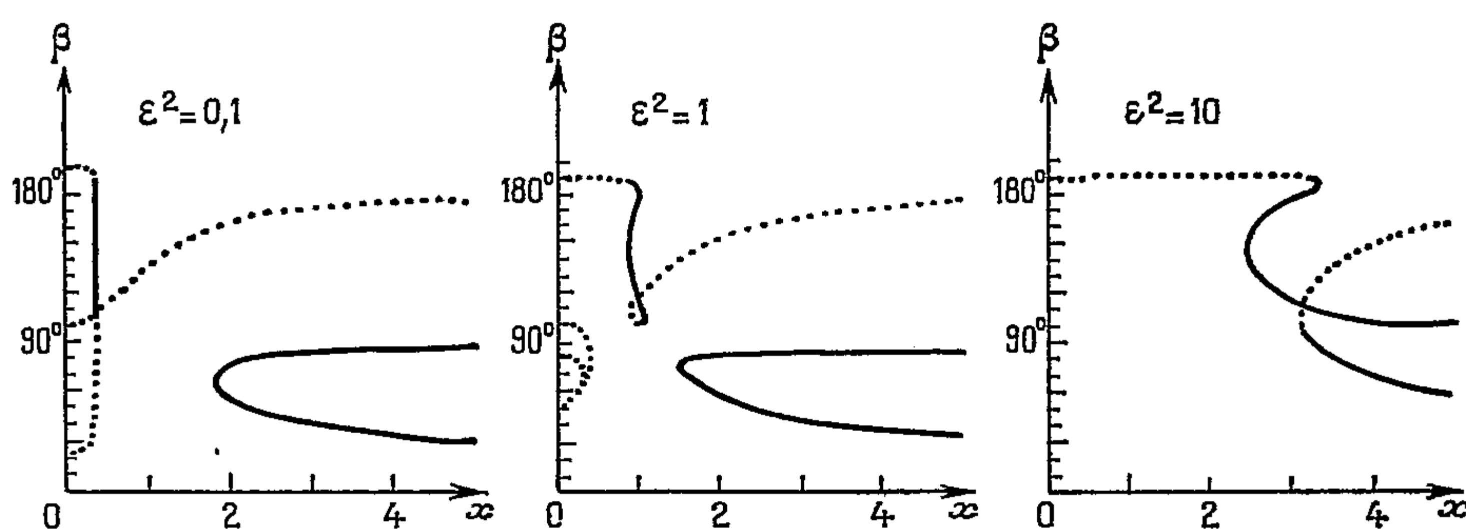


Fig. 1. — Angle du choc ($\theta = 20°$, $\gamma = 7/5$).

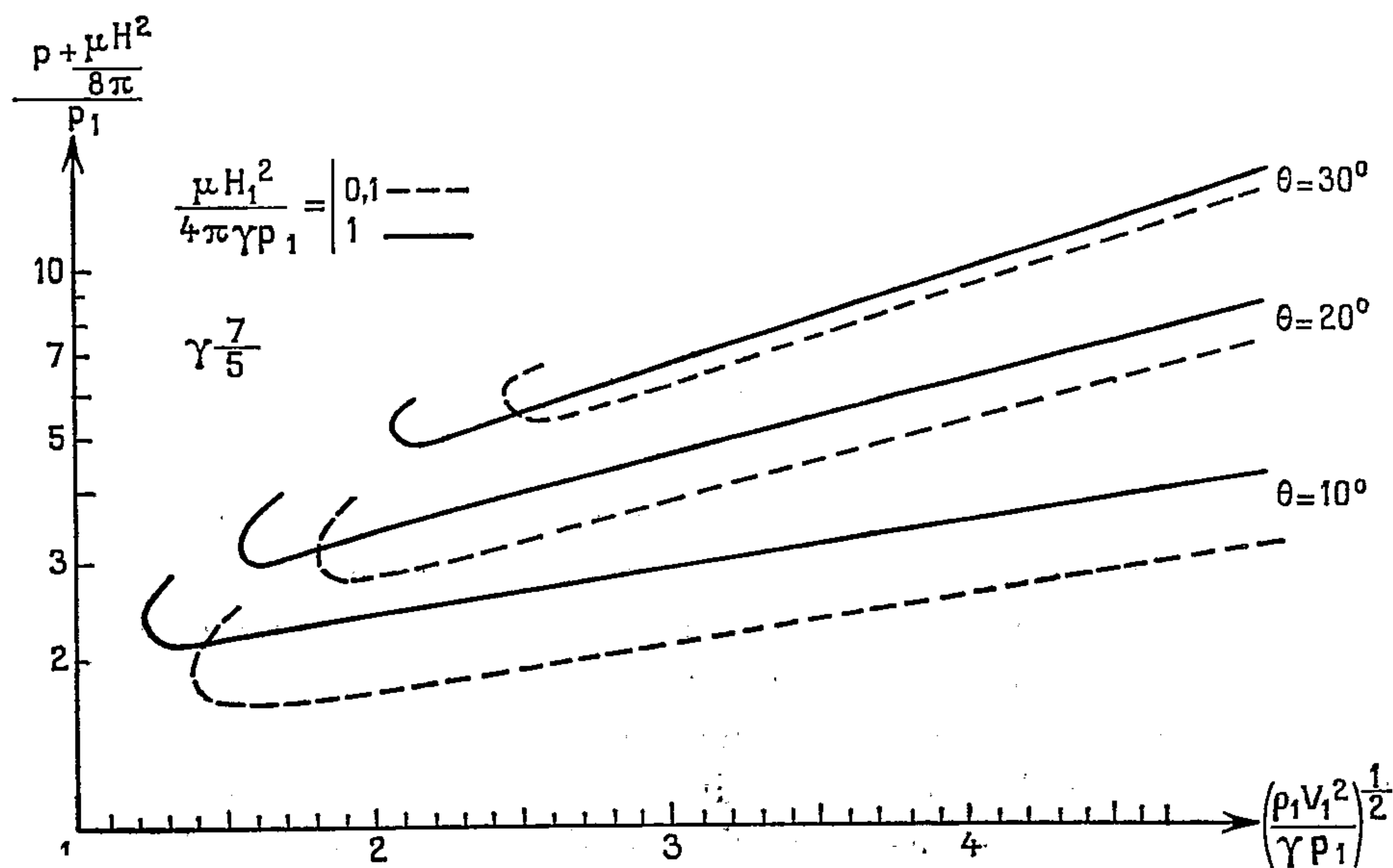


Fig. 2. — « Pression totale » exercée sur le dièdre.

demi-angle $\theta = 20°$. Les courbes en pointillé correspondent à des chocs pour lesquels le second principe de la thermodynamique n'est pas satisfait (diminution de l'entropie) et sont à exclure; la variation d'entropie est nulle pour $\beta = (\theta/2) + (\pi/2)$ et pour $\beta = (\theta/2) + \pi$. Parmi les valeurs possibles de β, il y a lieu de choisir la plus petite car c'est celle qui fournit la plus petite augmentation d'entropie (choc faible). Lorsque le champ magnétique est nul, on retrouve les résultats de l'aérodynamique classique.

3. La force $\vec{\pi}$ qui s'exerce sur le dièdre par unité de surface est normale et a pour valeur $p + (\mu H^2/8\pi)$. Pour les chocs faibles dont l'angle β est aigu (chocs qui ne remontent pas vers l'infini amont), les variations du quotient π/p_1 sont représentées sur la figure 2; les courbes en trait

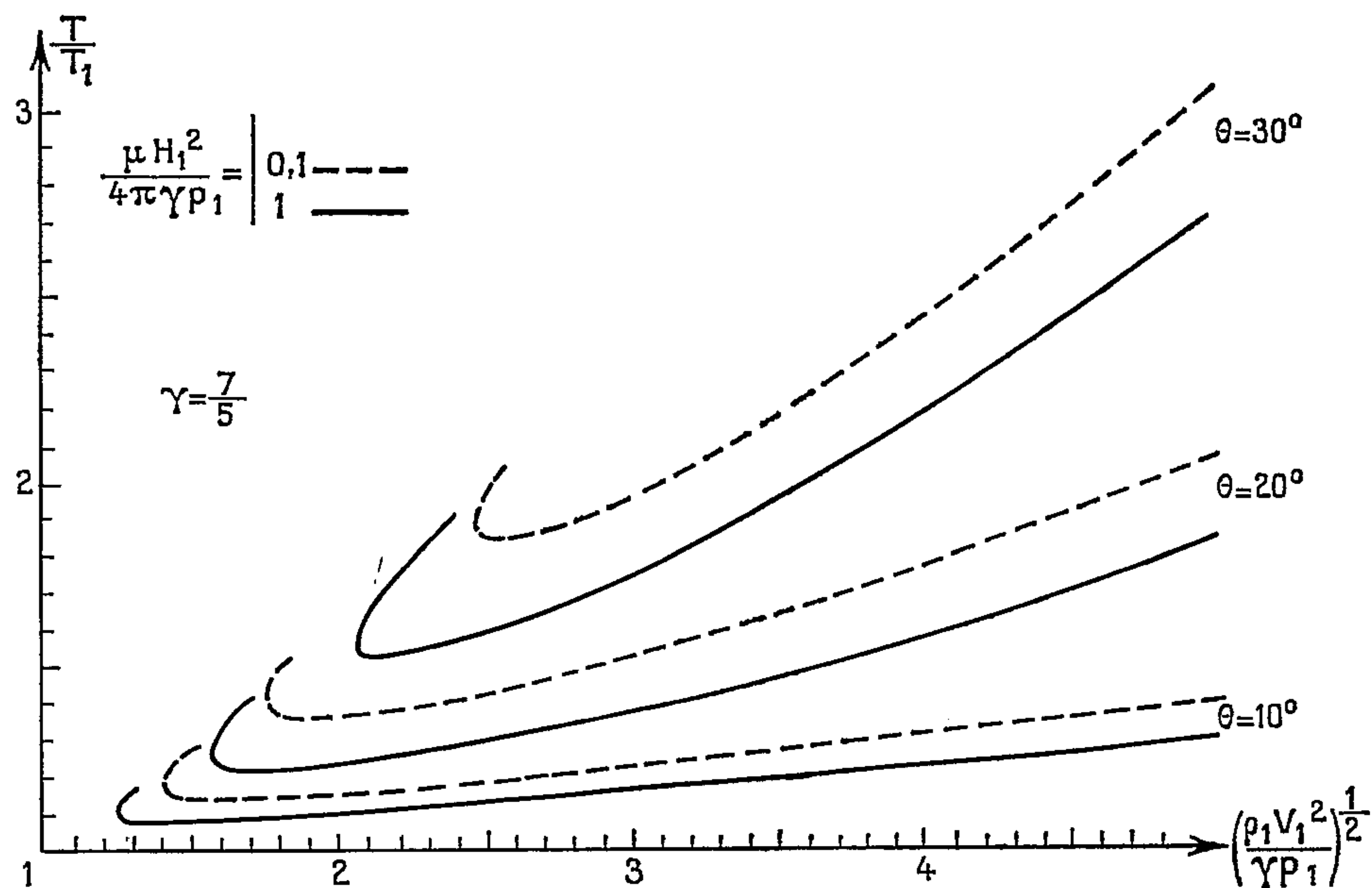


Fig. 3. — Température sur le dièdre.

plein ($\varepsilon^2 = 1$) sont presque toujours situées en dessus des courbes en pointillé ($\varepsilon^2 = 0,1$) correspondant à la même valeur de θ. On en déduit que la présence d'un champ magnétique a pour effet d'augmenter la traînée. Au contraire, la présence d'un champ magnétique a pour effet de diminuer la pression aérodynamique p et la température T sur le dièdre. Les résultats détaillés feront l'objet d'une publication de l'O.N.E.R.A.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) H. Cabannes, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1379.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la possibilité d'observer la face cachée de la Lune.* Note de MM. **Georges Dedebant** et **Philippe Schereschewsky**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On indique une solution approchée, de type élémentaire de l'orbite de la fusée lunaire, et l'on suggère une possibilité d'observer la face cachée.

1. Considérant le système Terre-Lune (masse $T = 1$; masse $L = \mu = 1/81$; constante de gravitation $= 1$), comme *isolé*, il s'agit du problème restreint des trois corps, de Poincaré (1). On sait qu'il en existe une solution par transformations de contact, et une autre par quadratures, employant des coordonnées elliptiques dont l'origine est au milieu de TL (2). Nous indiquerons une solution *approchée* de type élémentaire. Nous confondons le barycentre avec T, et prenons des coordonnées polaires ($PT = r$; $PTL = \varphi$; $TL = D$). Outre l'attraction

$$V = r^{-1} + \mu(r^2 + D^2 - 2Dr\cos\varphi)^{-\frac{1}{2}},$$

interviennent : l'accélération centrifuge

$$\omega^2 r = (1+\mu) r D^{-3}$$

et l'accélération de Coriolis,

$$2\omega r\dot\varphi, \quad -2\omega\dot r.$$

D'où les équations

$$r'' - r\dot\varphi^2 = \frac{\partial V}{\partial r} + \omega^2 r; \qquad r\ddot\varphi + 2\dot r\dot\varphi = \frac{\partial V}{\partial\varphi} - 2\omega\dot r,$$

qui peuvent se mettre sous la forme

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{1}{2}(\dot r^2 + r^2\dot\varphi^2) = r^{-1} + \mu(r^2 + D^2 - 2Dr\cos\varphi)^{-\frac{1}{2}} + (1+\mu)r^2 D^{-\frac{3}{2}} + h \\ \qquad \text{(intégrale de Jacobi; } h = \text{Cte arbitraire),} \end{cases}$$

$$(2) \quad \frac{d[r^2(\dot\varphi + \omega)]}{dt} = -Dr\mu\sin\varphi(D^2 + r^2 - 2Dr\cos\varphi)^{-\frac{3}{2}}.$$

2. L'approximation sera le *tir tendu* ($\varphi \approx 0$). Pour $\varphi = 0$, nous laissons tomber (2) et utilisons seulement l'équation (1) en $r = x$:

$$\frac{\dot x^2}{2} = x^{-1} + \mu|x - D|^{-1} + (1+\mu)x^2 D^{-\frac{3}{2}} + h = f(x) + h.$$

On y voit que la condition de succès est que $\dot x \geqq 0$, quand la fusée passe au point neutre x_1 (entre T et L), racine de

$$f'(x) = -x^{-2} + \mu(D-x)^{-2} + (1+\mu)xD^{-3} = 0,$$

soit $x_1/D \approx 11/13$.

Cette condition est $h \geqq - f(x_1)$. Or $h \approx v_0^2/2 - x_0^{-1}$ (x_0, v_0 = conditions initiales de tir). D'où

$$v_0 \geqq v_e \left[1 - \frac{1}{2} x_0 f(x_1) \right],$$

$v_e = 2\, x_0^{-1}$ = vitesse d'échappement vers le système solaire. La marge de vitesse entre un *Lunik* et un *Platnik* est faible :

$$v_e - v_0 \approx 100 \text{ m/s}.$$

A moins d'un impact, un contrôle *très précis* est donc nécessaire.

On voit aussi qu'il existe au-delà de L, un deuxième point x_2, d'accélération nulle, racine de

$$- x^{-2} - \mu(x - \mathrm{D})^{2} + (1 + \mu) x \mathrm{D}^{-3} = 0,$$

soit

$$\frac{x_2}{\mathrm{D}} \approx \frac{15}{13}; \qquad \underline{x_2 - \mathrm{D} \approx 55\,000 \text{ km}.}$$

Il correspond à la *configuration d'Euler*, dans laquelle les trois corps restent *alignés*.

3. La deuxième approximation consiste en cos $\varphi = 1$; sin $\varphi = \varphi$. Posant

$$u = r[2f(r) + 2h - \dot{r}^2]^{\frac{1}{2}} + \omega r^2,$$

on a

$$\varphi = \int_0^t (ur^{-2} - \omega)\, dt; \qquad \frac{d}{dt}\left\{ \frac{|\mathrm{D} - r|^3}{r} \frac{du}{dt} \right\} + \mathrm{D}\mu(ur^{-2} - \omega) = 0.$$

On remplace r par la fonction $x(t)$, résultant de la première approximation, définie par la fonction inverse de

$$t = \int_{x_0}^{x} [2f(x) + 2h]^{-\frac{1}{2}}\, dx; \qquad h = \frac{v_0^2}{2} - f(x_0).$$

On est ramené à l'intégration (graphique) d'une équation linéaire du deuxième ordre en u, avec (cas d'un pointage sur L) les conditions initiales :

$$u_0 = \omega x_0^2; \qquad \frac{du_0}{dt} = 0.$$

4. La position d'Euler P, à 55 000 km derrière L serait (un contrôle précis acquis) la position idéale pour placer un poste d'observation temporaire de la face cachée. L'éclipse serait évitée par les oscillations autour du point de libration P. Notre approximation montre, en effet, le mouvement vibratoire :

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \left[\frac{\mathrm{D}\mu}{x_2(x_2 - \mathrm{D})^3} \right] v; \qquad \frac{d\psi}{dt} = \frac{v}{x_2^2}$$

(v, ψ = petits mouvements)

de période voisine de 16 jours (g, accélération de la pesanteur).

Il existe derrière L une série d'orbites, elliptiques à notre approximation, homothétiques et centrées autour d'un point de TLP voisin de P.

Il est d'ailleurs connu que ces orbites sont *instables* et se terminent par une orbite d'éjection rencontrant la face visible (Burrau) ([3]). On réaliserait néanmoins une observation d'une certaine durée.

([1]) POINCARÉ, *Nouvelles méthodes de la Mécanique céleste*, 3, p. 157.

([2]) E. T. WHITTAKER, *A treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies*, p. 353 et 97.

([3]) *Cf.* WHITTAKER, p. 411.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur la détermination des propriétés élastiques et d'amortissement des matériaux et la mesure de la rigidité des structures complexes.* Note (*) de MM. **Pierre Sorin** et **Armand Giet**, présentée par M. Albert Caquot.

MM. Paul Le Rolland et Pierre Sorin [1] ont montré qu'il était possible de déterminer le module d'élasticité et les propriétés d'amortissement des matériaux à l'aide d'une méthode de vibrations forcées dans laquelle deux systèmes oscillants sont couplés par un échantillon de la matière à étudier. Cette méthode appliquée non plus à une éprouvette mais à une structure permet la détermination directe de sa rigidité, c'est-à-dire le rapport entre l'intensité de la force appliquée en un point quelconque de la structure et la déformation qu'elle impose en ce point.

Les principes exposés dans les *Comptes rendus* cités en référence présentent dans leurs applications certains inconvénients dont les principaux sont :

1° Les systèmes oscillants sont liés par la structure à étudier, qui de ce fait, est soumise non seulement aux actions des oscillateurs mais aussi à leur poids.

2° La liaison de la structure avec le monde extérieur, liaison qui théoriquement doit être fixe et indéformable, est, dans presque tous les cas un encastrement, et l'on sait qu'une telle liaison est toujours mal définie.

3° Le mouvement résultant de la composition des mouvements propres des oscillateurs est une fonction du déplacement réel du point d'application de leur action sur la structure et non du déplacement projeté sur la direction de cette action comme l'impose les théories du potentiel élastique. Ce fait conduit à des solutions complexes dans lesquelles les termes correctifs aux solutions théoriques simples sont nombreux, imprécis et souvent difficiles à chiffrer.

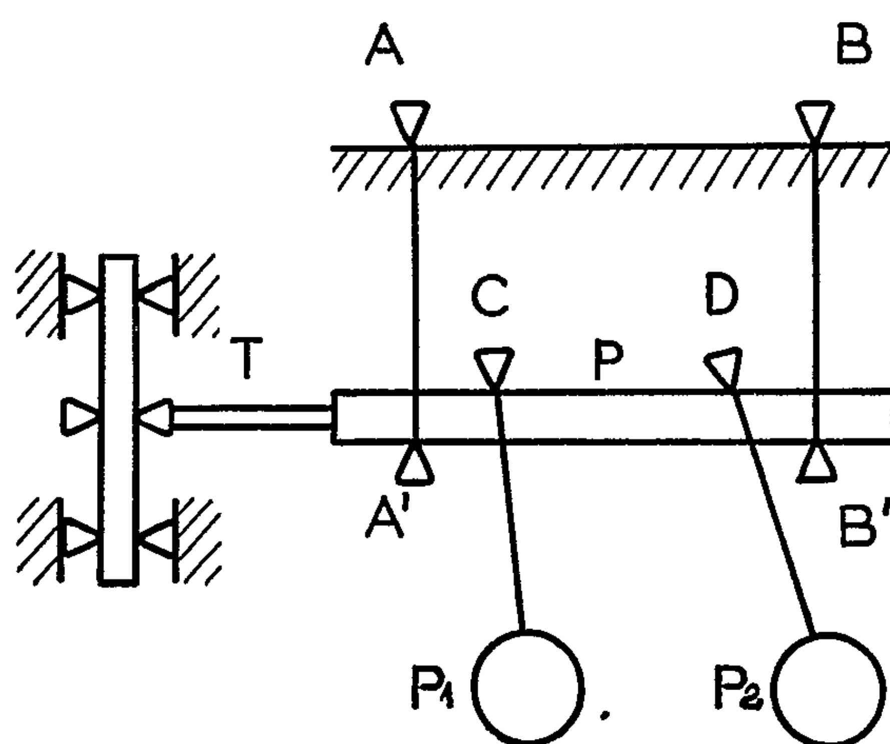
Le but de la présente Note est de décrire les modifications apportées dans l'application de la méthode des vibrations forcées, en particulier lorsque les systèmes oscillants sont des pendules de gravité, modifications qui ont permis de supprimer ces inconvénients.

Dans les conceptions nouvelles les pendules de gravité ne sont plus liés directement à l'éprouvette ou à la structure mais suspendus par un dispositif auxiliaire à un degré de liberté. Ce montage, tout en supprimant l'action du poids des pendules sur la structure à étudier, permet de lui transmettre uniquement les actions dues aux mouvements d'oscillations des pendules et de lui imposer une déformation cyclique et sinusoïdale *autour de l'état d'équilibre naturel.*

Il n'est plus indispensable de lier cette structure au monde extérieur par un encastrement. Tout autre type de liaison peut être utilisé et, en

particulier, il est possible de la faire reposer sur des appuis qui, sous réserve de certaines précautions de montage, peuvent être considérés comme réalisant correctement les conditions théoriques des appuis simples de la Mécanique.

Les déplacements des axes d'oscillation des pendules sont définis par leur dispositif commun de suspension et non plus par le lien déformable et élastique qui les couple. Les équations ne font alors intervenir que la composante de translation du point d'application de la liaison entre le



dispositif de suspension et la structure, composante qui représente bien la projection du déplacement réel de ce point sur la direction de l'action des pendules.

Cette solution est schématisée par la figure 1. Une plate-forme horizontale *p* est suspendue en des points fixes A et B par des biellettes munies de couteaux aux deux extrémités. Elle porte les deux pendules P_1 et P_2 identiques qui peuvent osciller librement autour des axes de leurs couteaux C et D.

L'éprouvette ou la structure à étudier, figurée à gauche de la figure, est placée en avant de la plate-forme *p* et est soutenue par des liaisons convenables. Elle est alors reliée à la plate-forme par un montage spécial, schématisé par la tige T.

Ainsi les actions pendulaires aux couteaux C et D sont transmises à la structure (ou à l'éprouvette) par le lien T, et la plate-forme suit la déformation de cette structure. Dans des conditions convenables de lancement on observe des battements entre les deux pendules — dont la période est alors très sensiblement proportionnelle à la rigidité de la construction. Les calculs sont très simples et sans ambiguïté.

Il est possible de réaliser un tel montage avec des pendules aussi lourds que cela est nécessaire, capables de créer des actions importantes, suffisantes pour exciter les déformations des structures réelles, et ainsi de faire

l'étude complète du comportement de ces structures sous l'effet des actions extérieures auxquelles elles sont réellement soumises.

Dans un autre ordre d'idées, cette nouvelle conception est à la base d'une étude systématique des modèles. Elle permet de résoudre expérimentalement tous les problèmes de Résistance des matériaux particulièrement dans les cas où la complexité et l'hétérogénéité des structures sont telles qu'il n'est pas possible de calculer leurs déformations.

Enfin, il a été possible d'appliquer, avec quelques modifications, ces nouveaux montages à la mesure de la rigidité de traction des fils soumis à une tension initiale et de vérifier à moins de 3 % la constance de cette rigidité. Ces expériences prouvent avec certitude que le module d'élasticité d'un matériau métallique est, aux erreurs expérimentales près, *sensiblement constant et indépendant de la contrainte, même si cette contrainte impose des déformations plastiques*, sous réserve de définir le module dans un cycle élémentaire effort-déformation autour de la valeur de cette contrainte.

L'intérêt de ces nouvelles conceptions dans l'application de la méthode des vibrations forcées réside dans le fait qu'elle devient applicable à la détermination des caractéristiques élastiques (module d'élasticité et capacité d'amortissement) de tous les matériaux, au contrôle des structures et à l'étude de leur vieillissement, enfin à tous les problèmes de déformation que pose la Résistance des matériaux.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 336; 196, 1933, p. 536; 227, 1948, p. 37; 229, 1949, p. 1123.

ACOUSTIQUE. — *Sur l'interférométrie ultrasonore et la détermination du coefficient d'absorption des liquides.* Note de M. **Roger Cerf**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Description d'un procédé de mesure permettant d'obtenir le coefficient d'absorption des liquides de manière particulièrement simple par interférométrie ultrasonore. Résultats d'une théorie complète de l'interféromètre où les équations de propagation dans le réflecteur sont explicitées.

On sait que l'on peut déterminer le coefficient d'absorption d'un liquide à l'aide de l'interféromètre de Pierce en mesurant l'impédance électrique du quartz générateur des ondes ultrasonores pour une série de positions du réflecteur mobile.

Je me propose de montrer que cette détermination peut se faire d'une manière particulièrement simple, grâce à une propriété remarquable de l'interféromètre ultrasonore que je vais indiquer.

Rappelons tout d'abord que les caractéristiques électriques d'un résonateur piézoélectrique (ici un quartz) peuvent être représentées au voisinage d'une résonance par un ensemble de quatre paramètres indépendants de la fréquence constituant un circuit équivalent. On utilisera ici le circuit équivalent de Dye [1] qui comprend une capacité C, une self L et une résistance R montées en dérivation, le tout monté en série avec une capacité C_0 (pratiquement égale à la capacité statique du résonateur).

Un tel circuit permet de représenter aussi bien les propriétés du résonateur libre que celles du résonateur monté dans l'interféromètre et amorti par un liquide (toujours à condition d'opérer au voisinage d'une résonance du système).

L'amortissement dû à l'air peut être négligé; on aura par suite à considérer trois milieux, numérotés dans l'ordre 1, 2, 3, qui sont le quartz, le liquide et le réflecteur. La propriété que je signalais ci-dessus est alors la suivante : l'inverse de la résistance R du circuit équivalent de Dye *est une fonction linéaire de l'amortissement total de chacun des milieux.* On a

$$\frac{1}{R} = S\left(\frac{\varepsilon N_0}{4\,\delta m_1 v_1}\right)^2 \sum_{i=1}^{3} m_i \alpha_i d_i, \tag{1}$$

où S représente la surface du quartz, ε sa constante diélectrique et δ sa constante piézoélectrique; N_0 est la fréquence de résonance; les m_i, d_i, α_i ($i = 1, 2, 3$) sont respectivement les résistivités acoustiques ($m_i = \rho_i v_i$; ρ_i, masse spécifique; v_i, vitesse de propagation du son), les coefficients d'absorption (pour l'amplitude de l'onde), et les épaisseurs des trois milieux. Les coefficients d'absorption α_1 et α_3 du quartz et du réflecteur sont des coefficients fictifs dont la valeur dépend de l'amortissement dû aux supports.

J'ai obtenu la relation (1) par un calcul complet explicitant les équations de propagation dans le réflecteur; les ondes sont supposées planes. L'expression (1) est valable pour un réflecteur en $\lambda/2$ fixé par son plan médian ou un réflecteur en $\lambda/4$ fixé par son bord le plus éloigné. Dans le cas d'un réflecteur en $\lambda/2$ fixé par son bord le plus éloigné, m_3 doit être remplacé par m_2^2/m_3.

La relation (1) est en défaut si les $\alpha_i d_i$ sont supérieurs à 10^{-1}; pratiquement cette restriction ne concerne que $\alpha_2 d_2$, et n'intervient que pour des liquides très absorbants. A 1 Mc par exemple, la relation (1) est vraie pour les dix premières résonances (c'est-à-dire les dix premières valeurs de d_2 fournissant une résonance) pourvu que α_2 soit inférieur à 2.10^{-1} cm^{-1}; cette condition est remplie pour tous les liquides, avec à ma connaissance, une seule exception, celle de l'acide acétique. Pour ce dernier liquide, α_2 est de l'ordre de 1 cm^{-1} à 0,5 Mc, et dans ce cas la relation (1) n'est plus applicable au-delà de la deuxième résonance.

L'intérêt de la relation (1) provient, d'une part de sa validité très générale pour les liquides et, d'autre part, du fait que l'on peut facilement déterminer R en mesurant les extrema du *module* Z de l'impédance électrique du quartz ([2]).

Pour préciser ce dernier point, rappelons qu'au voisinage de chacune des résonances, Z présente en fonction de N, dans l'ordre des N croissants, successivement un puits très profond (résonance) et une pointe très aiguë (antirésonance). Une variation analogue de Z est obtenue pour N fixe et très voisin de la fréquence de résonance si l'on modifie légèrement d_2. On appellera respectivement Z_r (résonance) et Z_a (antirésonance) le minimum minimorum et le maximum maximorum de Z obtenus par ajustage simultané de N et de d_2. [En fait, la théorie montre qu'au voisinage d'une résonance ou d'une antirésonance une petite variation de N peut être compensée par une petite variation de d_2; la surface $Z(N, d_2)$ présente donc, en réalité, des lignes de crête et de fond, ce que l'expérience confirme.] Ayant mesuré Z_r ou Z_a on peut en déduire R à l'aide des relations suivantes, valables lorsque l'amortissement total du quartz est faible :

$$Z_r = \frac{1}{RC_0^2\omega_0^2}\left(1 - \frac{1}{R^2C_0^2\omega_0^2} + \ldots\right), \qquad (2)$$

$$Z_a = R\left(1 + \frac{1}{R^2C_0^2\omega^2} + \ldots\right), \qquad (3)$$

où $\omega_0 = 2\pi N_0$. On supposera que le quartz vibre sur son mode fondamental et l'on distinguera deux cas :

a. $\alpha_2 d_2 < 10^{-2}$. — Pour la dixième résonance à 1 Mc, on a $d_2 < 1$ cm; la condition précédente est alors remplie pour les dix premières résonances si α_2 est inférieur à une limite fonction de ρ_2 qui est de l'ordre de quelques centièmes de cm^{-1} (liquides faiblement et moyennement absorbants).

Dans ce cas, $R^2 C_0^2 \omega_0^2 \sim 10^2$, les parenthèses dans les relations (2) et (3) se réduisent à l'unité, et Z_r (de même que $1/Z_a$) est une fonction linéaire de $\alpha_2 d_2$.

[On notera que l'on considère ici les quantités directement mesurables Z_r et Z_a au lieu de l'impédance de la colonne liquide envisagée par Borgnis ([3]).]

Lorsque la condition *a* est satisfaite on peut déterminer α_2 d'une manière particulièrement simple. En effet, si pour chacune des résonances on ramène le courant dans le quartz à la même valeur I, la tension V_r aux bornes du quartz à la résonance est une fonction linéaire de $\alpha_2 d_2$, donc de d_2 (pourvu que α_2 ne dépende pas de la puissance acoustique, ce qui est généralement le cas). Si, de plus, on mesure pour la même valeur de I la tension V aux bornes du quartz loin de la résonance en fonction de N, la courbe obtenue coupe la droite $N = N_0$ en un point d'ordonnée $V_0 = I/C_0 \omega_0$. La pente p de la droite donnant V_r/V_0 en fonction de d_2 fournit alors directement α_2 puisque, d'après la relation (1), on a

$$p = \frac{\varepsilon m_2 \alpha_2}{16\,\delta^2 m_1^2 \rho_1} = 5,5.10^{-5}\, m_2 \alpha_2. \tag{4}$$

b. $\alpha_2 d_2 > 10^{-2}$. — La courbe donnant V_r/V_0 en fonction de d_2 n'est plus une droite, même pour les dix premières résonances ; c'est maintenant sa pente initiale qui est donnée par l'équation (4) et qui permet de déterminer α_2. *Il est alors avantageux d'utiliser la relation générale* (1) ; la condition de linéarité en fonction de d_2 est, en effet, moins restrictive pour $1/R$ que pour Z_r. Dans le cas du sulfure de carbone à 1 Mc ($\alpha_2 \sim 10^{-4}$ cm^{-1}), les valeurs de $1/R$ obtenues à partir des mesures à l'aide de l'expression (2) sont alignées jusqu'à la huitième résonance. Dans le cas des liquides plus absorbants que le sulfure de carbone il faut utiliser à la place de (2) l'expression rigoureuse qui ne peut être donnée ici.

Des résultats de mesures (pour les liquides purs et les solutions macromoléculaires) effectuées en collaboration avec M. Litzler seront présentés prochainement.

(1) D. W. Dye, *Proc. Roy. Soc.*, 38, 1926, p. 399.
(2) R. Cerf et E. Mayer, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 148.
(3) F. E. Borgnis, Technical report n° 3, California Institute of Technology.

(*Faculté des Sciences
et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Influence de différents paramètres sur le temps de basculement des noyaux ferromagnétiques.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse** et **Christian Durante**, transmise par M. Charles Camichel.

Les Auteurs étudient l'influence de différents paramètres sur le temps de basculement d'un noyau ferromagnétique soumis à l'action d'un échelon de tension. Ils montrent ensuite comment cette étude permet la sélection de noyaux et la réalisation d'ensembles de noyaux en série et tels qu'ils basculent l'un après l'autre, mais avec des temps de basculement à peu près égaux.

L'expression théorique du temps de basculement d'un noyau ferromagnétique (*fig.* 1) a été établie par l'un d'entre nous ([1]) :

$$t_b = \frac{2 B_s h\, d N_1^2}{[N_1 E_0 - rl H_c]} + \frac{B_s l \sigma d^2 r}{4[N_1 E_0 - rl H_c]} + \frac{2 B_s l h N_2^2 r}{[N_1 E_0 - rl H_c] R}. \qquad (1)$$

Nous discutons ci-après l'influence de différents paramètres sur le temps de basculement, étant entendu que pour chaque cas, seul le paramètre étudié sera considéré comme variable.

Influence de la tension E_0. — Si, au dénominateur de (1), nous mettons N_1 en facteur, $(N_1 E_0 - rl H_c)$ donne $N_1 (E_0 - r I_c)$. Or $(E_0 - r I_c)$ est la tension continue appliquée au noyau à l'instant initial. Donc, pour un noyau d'un circuit donné, le produit du temps de basculement par la tension $(E_0 - r I_c)$ est constante quand E_0 varie. Le temps de basculement varie donc proportionnellement à l'inverse de E_0.

Influence de la résistance r. — D'après la relation (1), la courbe $t_b(r)$ est une hyperbole équilatère. Elle est représentée sur la figure 2. Pour diverses valeurs de la charge, le temps de basculement est d'autant plus faible que R est plus élevé.

Influence de N_1. — En se référant toujours à l'expression (1), on voit que la courbe $t_b(N_1)$ est une hyperbole à asymptote oblique qu'il est intéressant d'étudier puisqu'il existe un nombre optimum de spires auquel correspond un temps de basculement minimum. L'équation de l'asymptote oblique est

$$t_b = \frac{2 B_s h\, d}{E_0}\left[N_1 + \frac{rl H_c}{E_0}\right], \qquad (2)$$

le nombre de spires optimum est

$$N_{1_{\min}} = \frac{rl H_c}{E_0}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{\sigma d E_0^2}{8 h rl H_c^2} + \frac{E_0^2 N_2^2}{l^2 H_c^2 r R}}\right] \qquad (3)$$

et le temps de basculement minimum correspondant est

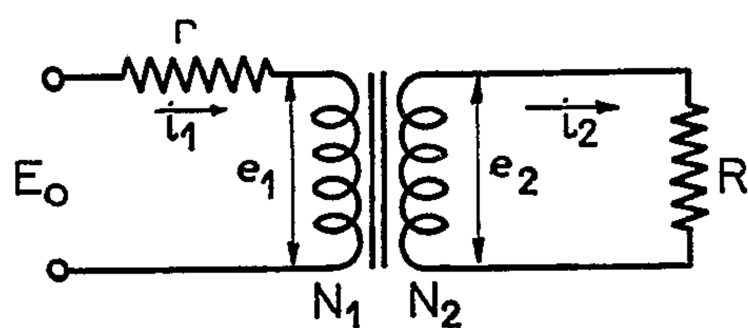
$$t_{b_{\min}} = \frac{4 \Phi_s}{E_0} N_{1_{\min}}. \qquad (4)$$

On peut tracer ainsi les familles de courbes de la figure 3 et l'on constate en particulier que tous les points correspondants au nombre de spires optimum se déplacent sur une droite définie par (4) et où n'interviennent

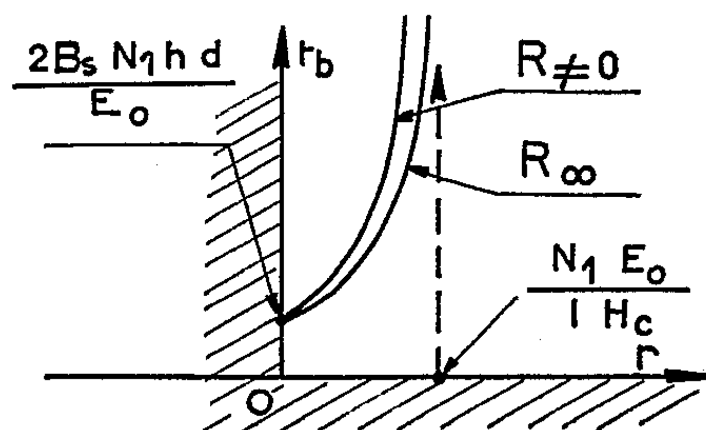
que les caractéristiques du noyau et la tension E_0. Notons aussi que plus R devient faible, plus la courbe $t_b(N_1)$ s'éloigne des asymptotes.

Influence de la nature du noyau. — D'après les relations précédentes nous voyons qu'il y a intérêt à utiliser des matériaux ayant une induction de saturation B_s assez faible puisque le fait de diminuer B_s conduit aussi à une réduction du temps de basculement.

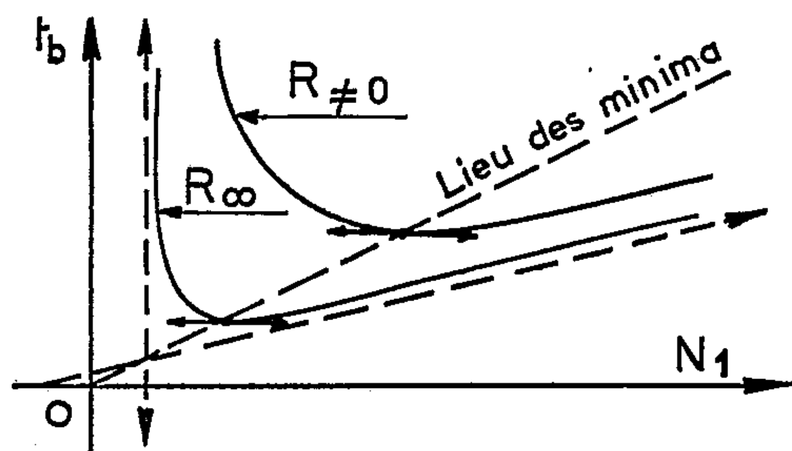
D'autre part, la pente de l'asymptote oblique est proportionnelle à $B_s hd$, c'est-à-dire au flux. Avec les types de noyaux utilisés en pratique,



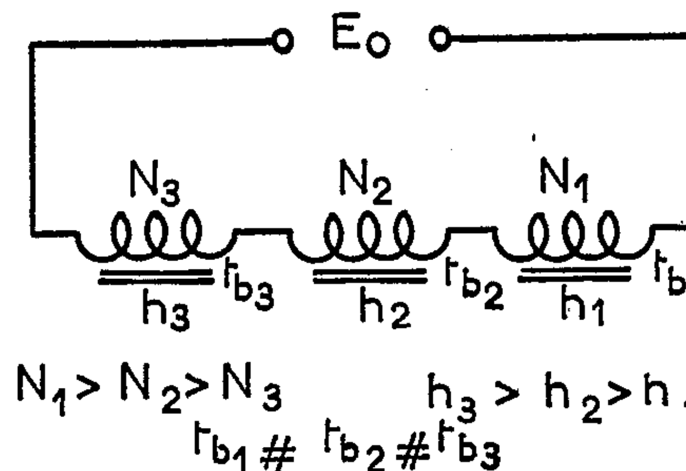
— Figure. 1 —



— Figure. 2 —



— Figure. 3 —



— Figure. 4 —

cette pente est en général assez faible, de telle sorte que deux noyaux placés en série présenteront des temps de basculement voisins, même lorsque les nombres de spires N_1 bobinées sur chacun d'eux seront différents. Cette insuffisance de dissymétrie complique les problèmes de sélection, quand on ne modifie uniquement que le nombre de spires N_1.

Or, si l'on tient compte du fait que la pente de l'asymptote est, en particulier, proportionnelle à la hauteur du noyau, on voit qu'il est possible :

— soit de créer, entre deux noyaux de même hauteur et présentant des nombres de spires N_1 différents, une dissymétrie suffisante pour que leurs temps de basculement respectifs soient eux-mêmes nettement différents;

— soit d'utiliser dans les montages séries des noyaux de hauteurs progressivement croissantes et des nombres de spires décroissants. Les temps de basculement des noyaux pourront être choisis pratiquement égaux et la sélection pourra s'effectuer sans aucune difficulté, le noyau sur lequel sera bobiné le plus grand nombre de spires basculant le premier et ainsi de suite.

(*) Séance du 15 juin 1959.
(¹) C. Durante, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3412.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'asservissement d'une balance électrostatique.* Note (*) de MM. **Jean Fabre**, **Yves Sevely**, **Jean-Paul Canard** et **Pierre Joly**, transmise par M. Charles Camichel.

On peut suivre, au moyen d'une balance électrostatique asservie, la formation des charges d'espace dans un diélectrique liquide soumis à une tension continue.

Le dispositif décrit dans la présente Note, inspiré de la balance de Pellat, a été réalisé en vue de la vérification expérimentale des lois de formation et d'équilibre des charges d'espace dans un diélectrique liquide et d'une manière plus précise pour l'enregistrement des variations de la

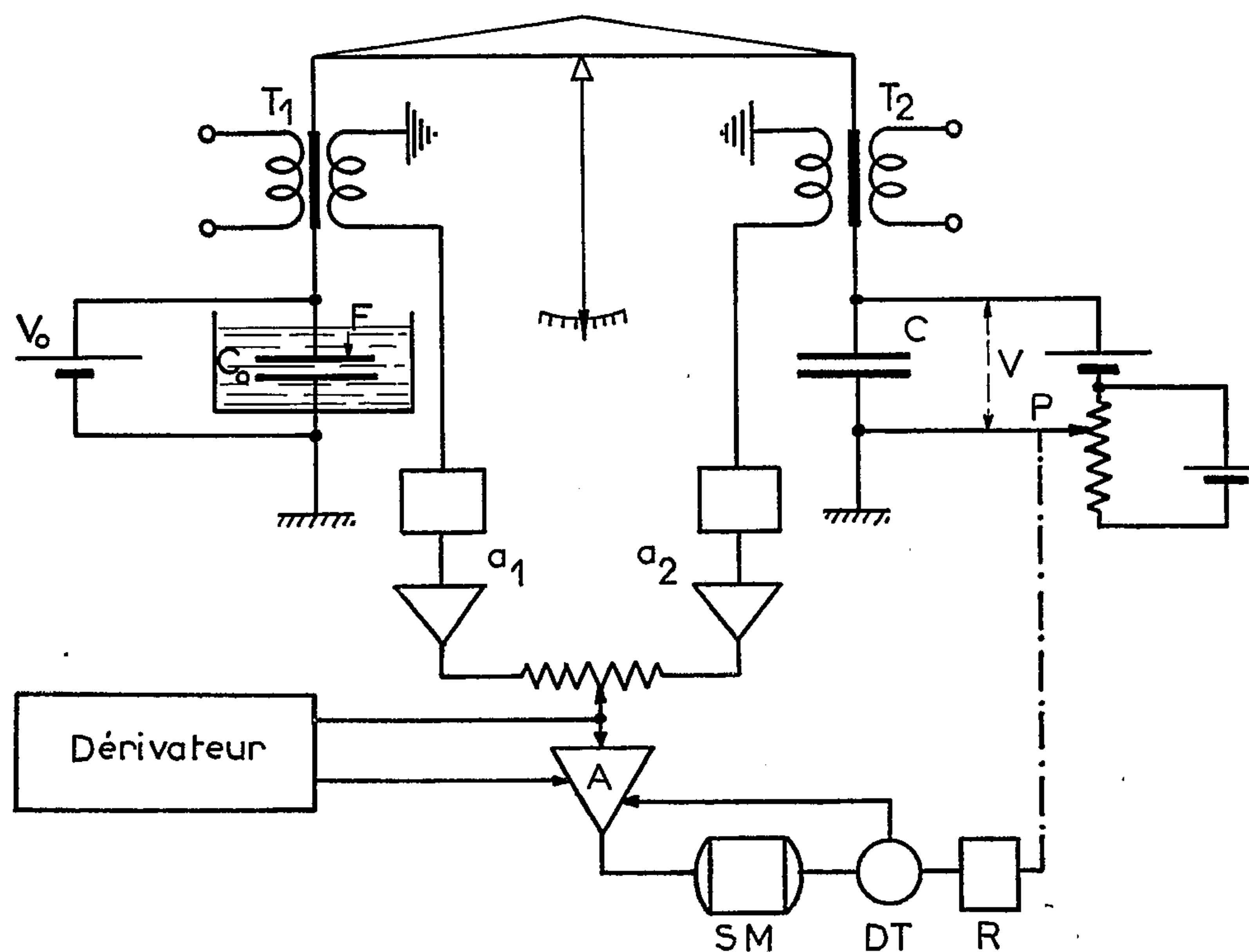


Fig. 1.

force d'attraction qui s'exerce entre les armatures d'un condensateur plan immergé dans un liquide lorsqu'on leur applique un échelon de tension.

L'armature mobile immergée est suspendue à l'extrémité du fléau d'une balance. La force F à laquelle est soumise cette armature, quelle que soit son origine, est équilibrée par la force électrostatique due à la tension V appliquée aux bornes d'un deuxième condensateur à air C dont l'armature mobile est suspendue à l'autre extrémité du fléau. Une tension proportionnelle au déséquilibre dx causé par la force F alimente, après amplifi-

cation, un servomoteur SM qui détermine la position du curseur d'un potentiomètre réglant ainsi automatiquement la tension V qu'on enregistre. Ainsi, après étalonnage, on peut connaître les variations de F.

Nous avons réalisé le dispositif schématisé sur la figure qui, pour situer ses performances, nous permet de déceler une variation de 5 dynes d'une force F de l'ordre de 1000 dynes due à la tension continue V_0 sans que l'armature mobile ne se déplace de plus de 10 μ autour de sa position moyenne fixe.

Nous avons adopté comme détecteur d'écart deux transformateurs différentiels T_1 et T_2 à 50 Hz (Atcotran) dont les noyaux se déplacent dans la plage linéaire de fonctionnement. A l'équilibre mécanique de la balance, les secondaires des Atcotran montés en opposition doivent délivrer une tension résultante nulle. Les canaux de préamplification a_1 et a_2 sont

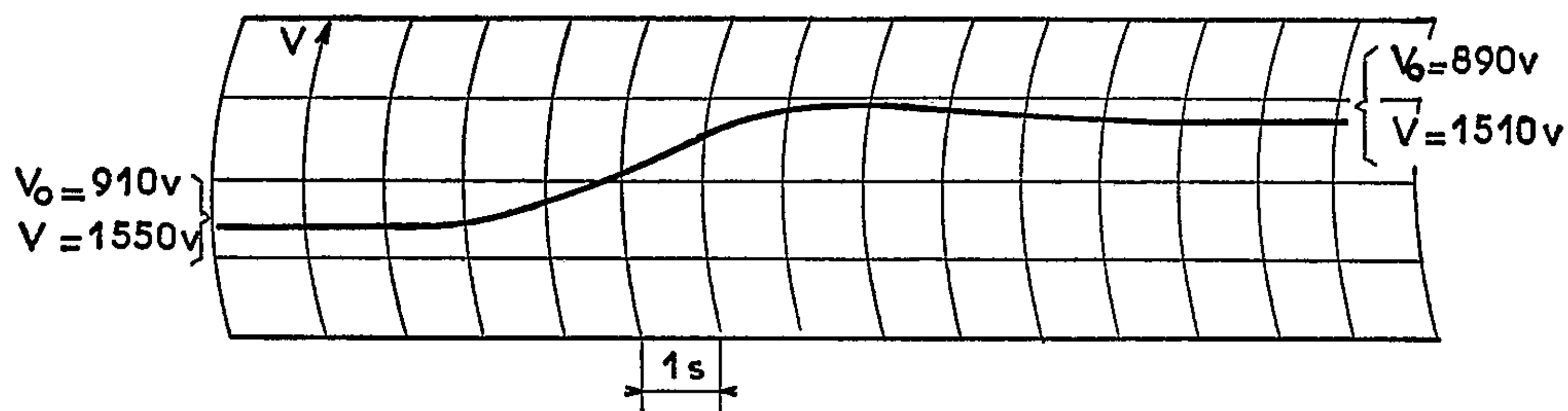


Fig. 2.

nécessaires pour ajuster à cet effet la phase et l'amplitude du secondaire de chaque transformateur différentiel. La tension qui apparaît lors d'un déséquilibre attaque la chaîne directe du servomécanisme à 50 Hz. A un déplacement de 10 μ correspond une tension de 0,2 mV facile à amplifier.

La chaîne directe du servomécanisme comprend un amplificateur électronique A, un servomoteur diphasé SM, et un réducteur R entraînant le curseur du potentiomètre P. L'action « proportionnelle » de l'amplificateur précédent est complétée par une action par dérivation qui, concernant de très basses fréquences, s'effectue sur le signal démodulé et filtré. Une modulation et une amplification sont ensuite nécessaires.

La tension délivrée par la dynamo tachymétrique DT montée en contre-réaction permet d'accroître les performances dynamiques du système lors de la mise sous tension.

L'enregistrement ci-dessus caractérise la réponse du système lorsqu'on soumet le condensateur C_0 à un échelon de tension $\Delta V_0 = 20$ V.

Ce dispositif peut être employé pour l'enregistrement des forces lentement variables quelle que soit leur origine (perte de poids au cours d'une réaction par exemple).

(*) Séance du 15 juin 1959.

OPTIQUE. — *Influence de la vitesse de formation d'une couche mince d'or sur les variations de phase qu'éprouve une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal ou dans un support en quartz sur le métal.* Note (*) de M. **Roger Philip**, présentée par M. Albert Pérard.

On a étudié la variation du changement de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal (Δr) ou dans le support en quartz sur le métal ($\Delta r'$) en fonction de l'épaisseur de couches minces d'or. On compare les résultats obtenus quand on fait varier la vitesse de formation du dépôt métallique.

Dans un récent article [1] nous avons montré que les valeurs des divers facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption d'une couche mince d'or d'épaisseur donnée étaient étroitement liées à la vitesse de formation du dépôt métallique. Nous nous proposons de montrer ici l'influence de cette vitesse sur les variations de phase obtenues à la réflexion côté air Δr et côté support $\Delta r'$. Ces couches d'or, déjà utilisées pour l'étude rapportée dans le précédent article, sont obtenues par vaporisation thermique sous un vide voisin de 10^{-5} mm Hg. L'or est vaporisé à partir d'un creuset en molybdène. L'emploi d'un disque genre disque de Talbot permet d'obtenir au cours de chaque vaporisation neuf couches métalliques d'épaisseurs croissant dans un rapport donné et préparées rigoureusement dans les mêmes conditions. L'épaisseur « massique » est déduite par pesée, avant et après l'évaporation, d'une lamelle couvre-objet de microscope placée à côté du support en quartz à métalliser. Cette étude a été faite pour trois vitesses de formation égales à 0,8; 3 et 25 mμ à la minute. Les épaisseurs des couches obtenues sont comprises entre 0 et 70 mμ et les longueurs d'onde utilisées s'échelonnent de 3 341 à 5 461 Å.

Les variations de phase se déduisent de la mesure des diamètres d'anneaux de Fabry-Perot selon une méthode classique maintes fois utilisée [2].

Les résultats obtenus sont résumés par les courbes ci-jointes.

1° *Variation de phase Δr d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur une couche mince d'or.* — Les courbes des figures 1, 2 et 3 montrent les résultats obtenus pour les trois radiations de longueurs d'onde 5 461, 4 800 et 3 341 Å et les trois vitesses de formation utilisées. En ordonnées sont portées les variations de phase « réelles » [2] en fraction de λ et en abscisses les épaisseurs massiques en millimicrons.

On constate que, pour des épaisseurs inférieures à une dizaine de millimicrons, Δr varie peu et de façon assez désordonnée avec la vitesse de formation de la couche. Pour des épaisseurs supérieures à 10 mμ, les variations de Δr avec la vitesse de formation du dépôt métallique deviennent beaucoup plus importantes et systématiques : ce sont toujours les couches formées le plus rapidement qui accusent les plus forts retards. Pour une épaisseur d'or donnée, supérieure à 10 mμ, l'influence de la vitesse de

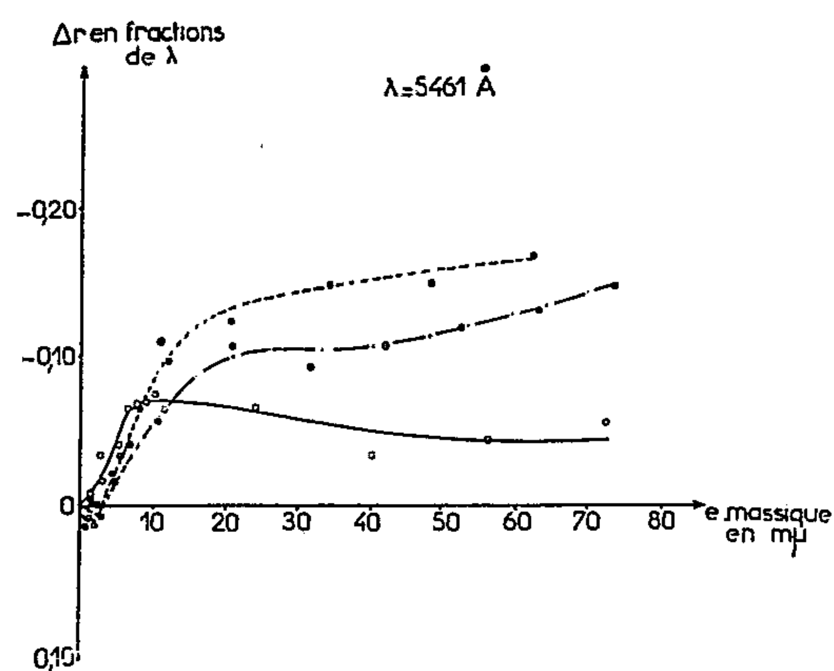


Fig. 1.

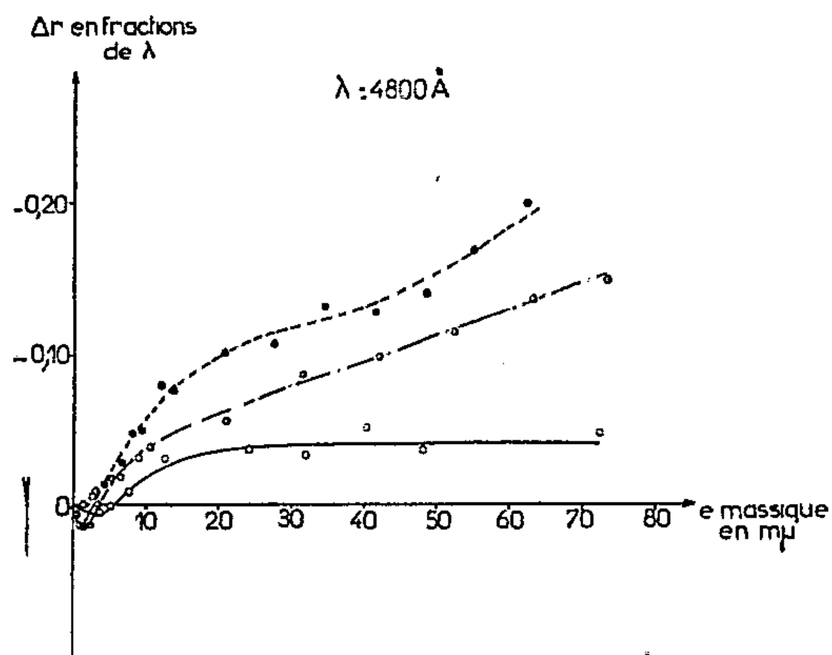


Fig. 2.

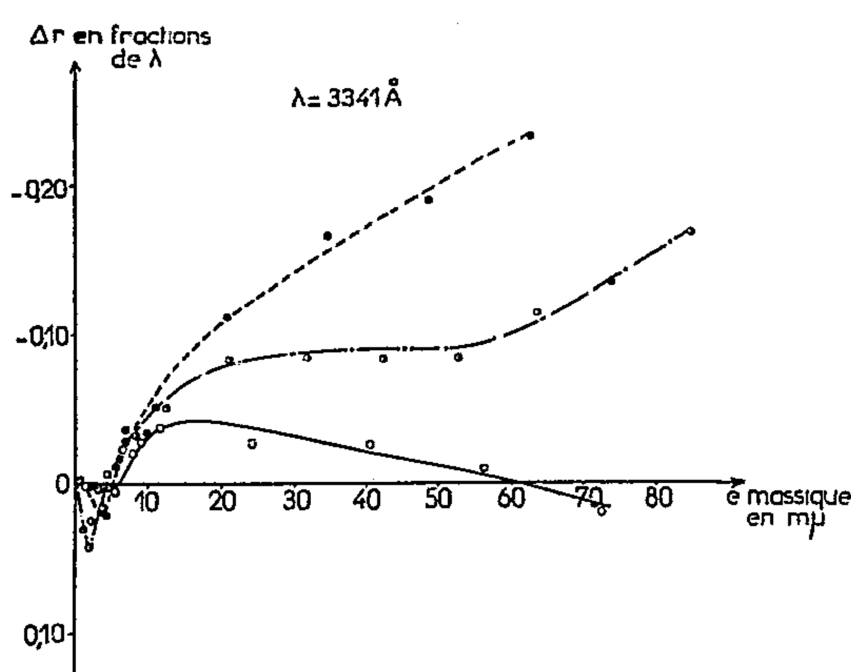


Fig. 3.

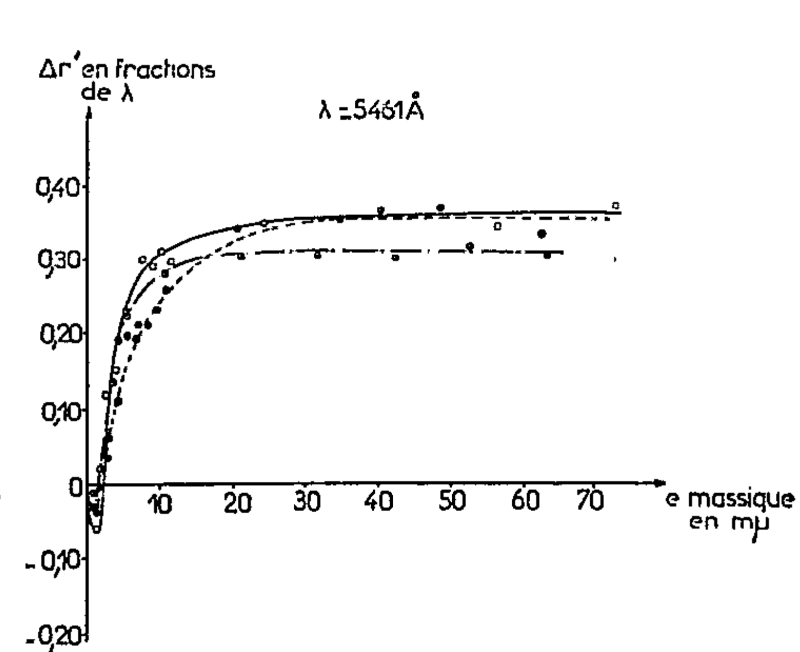


Fig. 4.

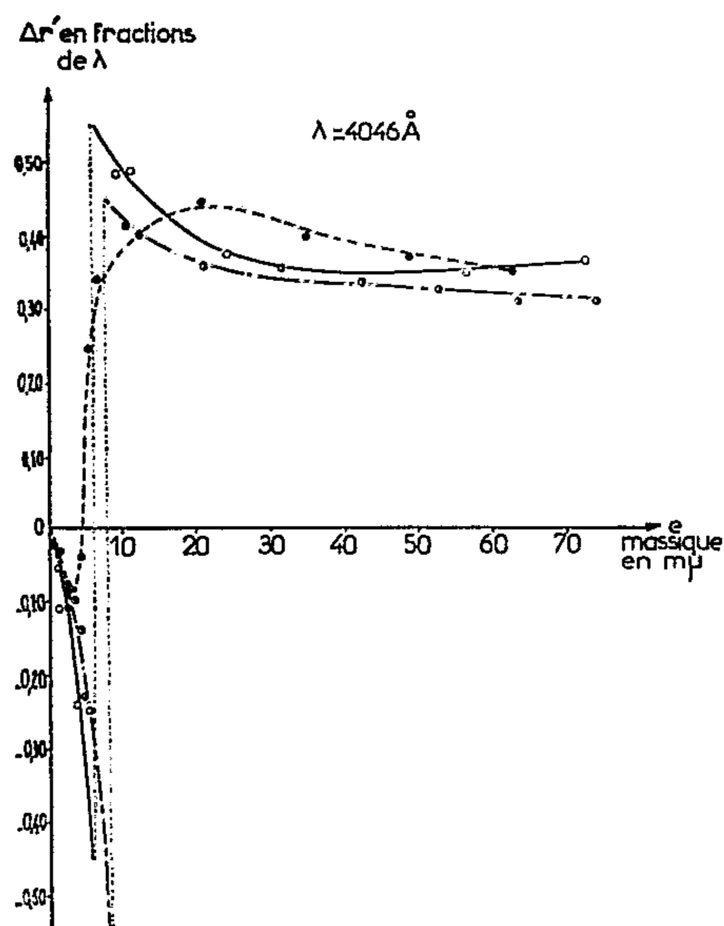


Fig. 5.

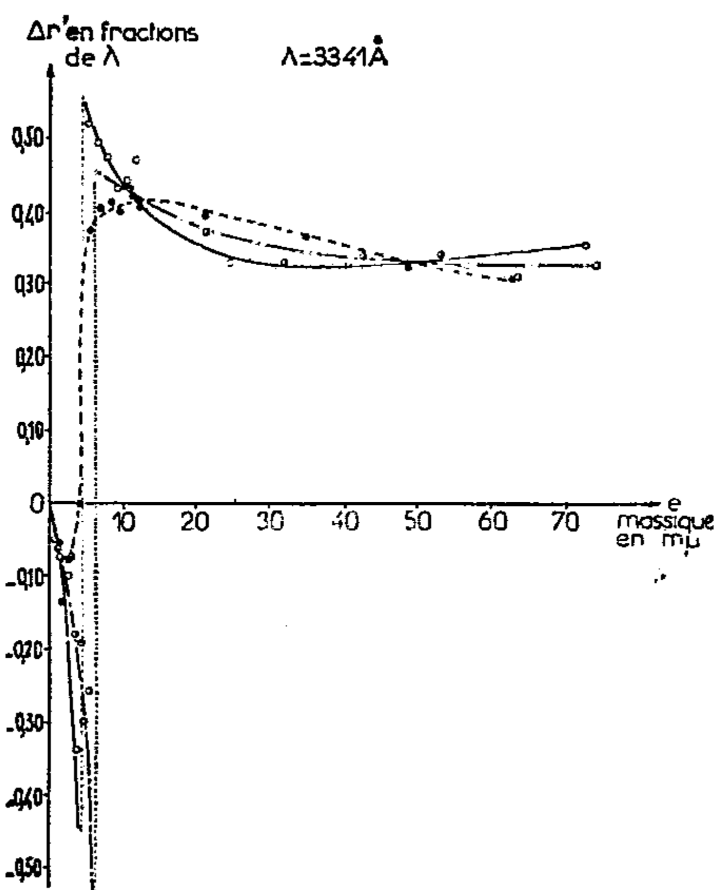


Fig. 6.

Nous adoptons pour ces courbes les conventions suivantes :

——○—— Pour des couches d'or obtenues avec une vitesse de formation de 0,8 mμ à la minute.

—·—◐—·— Pour des couches obtenues avec une vitesse de 3 mμ à la minute.

----●---- Pour des couches formées avec une vitesse de 25 mμ à la minute.

formation du dépôt métallique sur la variation de phase Δr est plus importante pour la radiation ultraviolette de longueur d'onde 3 341 Å que pour les radiations du spectre visible (4 800 et 5 461 Å). C'est le résultat inverse qu'on observait pour les facteurs de réflexion (R') et d'absorption (A') côté support. Δr semble même redevenir une avance de phase pour $\lambda = 3341$ Å et pour une couche d'or d'épaisseur supérieure à 60 mμ, formée à la vitesse de 0,8 mμ à la minute. On notera pour cette même longueur d'onde et une épaisseur de 60 mμ que Δr passe de 0 à — 0,22 lorsque la vitesse de formation passe de 0,8 à 25 mμ à la minute.

2° *Variation de phase $\Delta r'$ d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans le support sur le métal.* — Les courbes des figures 4, 5 et 6 montrent, pour les quatre longueurs d'onde utilisées et les trois vitesses de formation étudiées, que $\Delta r'$ est d'abord un retard pour les couches très minces puis devient toujours une avance pour des épaisseurs supérieures. On constate que, pour une couche d'or d'épaisseur donnée et pour une radiation de longueur d'onde donnée, $\Delta r'$ varie assez peu avec la vitesse de formation du dépôt métallique sauf au voisinage du saut de phase lorsqu'il existe. Les courbes des figures 5 et 6 montrent en effet pour les longueurs d'onde 4 046 et 3 341 Å que le saut de phase de 2π existe bien pour des couches d'or formées aux vitesses de 0,8 et de 3 mμ à la minute, par contre, il n'a pas été possible de le mettre en évidence pour des couches formées à la vitesse de 25 mμ à la minute.

Comme il était à prévoir, les valeurs des variations de phase comme celles des facteurs de réflexion et de transmission d'une couche d'or sont étroitement liées à la vitesse de formation du dépôt métallique, aussi bien côté air que côté support. Ceci doit être dû à ce que, d'une part, la vitesse de formation a une grande influence sur la forme et les dimensions des grains constituant cette couche et que, d'autre part, les faibles vitesses d'évaporation favorisent peut-être l'altération des couches métalliques.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) R. Philip, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(2) P. Rouard, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291.

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre de vibration du nitrite de sodium.* Note de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les spectres Raman (1) et infrarouge (2) du nitrite de sodium à l'état de poudre, aussi bien que l'absorption infrarouge des lames monocristallines (3) ont été étudiés par plusieurs auteurs, mais la connaissance du spectre est encore incomplète : on n'a trouvé que deux fréquences externes; les fréquences de la vibration $\nu_3(B_1)$ de l'ion NO_2^- rapportées par différents auteurs sont différentes. La structure cristalline indique une forte piézoélectricité, dont l'influence sur les fréquences de vibration (4) n'a pas été étudiée.

$NaNO_2$ cristallise dans le système orthorhombique; la maille centrée C_{2v}^{20} contient 2 mol, toutes deux parallèles au plan XY; l'axe Y passe par l'ion Na^+ et coïncide avec la bissectrice aiguë de l'ion NO_2^- (5). La plus petite maille (triclinique) contient donc une seule molécule $NaNO_2$.

La théorie donne le dénombrement des fréquences : trois fréquences internes (ν) $2A_1 + B_1$ et six fréquences externes dont trois librations des ions $NO_2^-(R) : A_2 + B_1 + B_2$ et trois vibrations de translation (T) : $A_1 + B_1 + B_2$.

La forme de l'ellipsoïde des indices laisse prévoir la forte intensité des raies de diffusion correspondantes aux librations des ions NO_2^-, R_y et R_z.

Le spectre observé est donné dans le tableau. Les conclusions relatives à la symétrie ont été tirées d'après l'état de polarisation des raies dans les deux spectres.

Dans le spectre Raman on n'observe que cinq fréquences externes sur six. L'attribution de trois d'entre elles, semble certaine. La raie faible vers 185 cm^{-1} correspondrait, d'après l'état de polarisation des combinaisons dans le spectre infrarouge, plutôt à une vibration de type B_1, ce qui indiquerait la symétrie B_2 de la raie 148 cm^{-1}. Les bandes d'absorption infrarouge à 806 (et moins certaine à 1300 cm^{-1}) peuvent être interprétées comme les différences des fréquences internes et d'une fréquence externe $\nu \approx 20$ cm^{-1} de symétrie A_1. La raie Raman, correspondant à cette fréquence, serait trop rapprochée de la raie excitatrice pour pouvoir être observée.

ν.	ε.	Symétrie,	type.
	Spectre Raman.		
122 TF	XZ	A_2	R_y
148 f	XY ?	$B_1(T_y)$ ou $B_2(R_x)$	
150-170 (*) F	XY	B_1	R_z
185 f	XY ou YZ	$B_1(T_y)$ ou $B_2(R_x)$	
210-225 (*) { tf / L }	YZ	$B_2(T_z)$	
828 m	$XX > YY \geqslant ZZ$	A_1	ν_2
1 230-1 360 (*) m	XY	B_1	ν_3
1 327 F	$XX \geqslant YY > ZZ$	A_1	ν_1

(*) La fréquence dépend de l'orientation du cristal.

ν.	p.	Symétrie,	type.
	Spectre infrarouge.		
806 f	Y	A_1	$\nu_2 - 19\,(a_1)$
825 M	Y	A_1	ν_2
970 f	X	B_1	$\nu_2 + 145\,(b_1)$
1 000 tf	X	B_1	$\nu_2 + 175\,(b_1)$
1 095 m	Y	A_1	$\nu_3 - 130\,(b_1)$
1 120 m	Z	B_2	$\nu_3 - 105\,(a_2)$
1 225 TF	X	B_1	ν_3
∼1 300 m ?	Y	A_1	$\nu_1 - 20\,(a_1)$
1 325 F	Y	A_1	ν_4
1 360 aF	Z(Y)	B_2	$\nu_3 + 135\,(a_2)$
1 410 tf	Y	A_1	$\nu_3 + 180\,(b_1)$
2 060 f	X	B_1	$\nu_2 + \nu_3$
2 545 m	X	B_1	$\nu_1 + \nu_3$
2 635 af	Y	A_1	$2\nu_1$

La polarisation des raies de vibrations internes et de leurs combinaisons est en accord avec les données structurales.

L'effet de piézoélectricité n'a été observé que pour la fréquence ν_3 (la plus intense dans le spectre infrarouge) et les raies externes 150 et 215 cm^{-1} (le dernier cas est incertain à cause du caractère diffus de la raie) du spectre Raman.

Cas (6).	$R_z(B_1)$.	$T_z(B_2)$.	(B_1).
4	151	∼218	1 230
6	159	∼226	1 288
3	168	∼213	1 310

L'effet est le plus fort pour ν_3, seul ce dernier cas a été étudié plus en détail.

La théorie de l'effet (4) prévoit que la fréquence dépend de l'angle entre le vecteur d'onde $\vec{k}$ de la vibration élastique et la direction du moment électrique induit par cette vibration (OX pour ν_3). En dehors des cas fondamentaux, le spectre Raman a été mesuré dans les échantillons orientés d'une telle façon que le vecteur d'onde de la vibration active en diffusion a été dirigé suivant les axes OX, OY et OZ du cristal.

Orientation du cristal (angles).				
$(\vec{k}, \vec{X})$.	$(\vec{k}, \vec{Y})$.	$(\vec{k}, \vec{Z})$.	ν_3.	$\nu_t + (\nu_l - \nu_t)\cos^2(\vec{k}, \vec{X})$.
		Spectre Raman.		
90°	45°	45°	1 230 f	ν_t
45	45	90	1 288 m	1 295
45	90	45	1 310 m	1 295
0	90	90	1 357 a F	ν_l
90	0	90	Inactive	-
90	90	0	1 231	ν_t

Orientation du cristal (angles).				
$(\vec{k}, \vec{X})$.	$(\vec{k}, \vec{Y})$.	$(\vec{k}, \vec{X})$.	ν_3.	$\nu_t + (\nu_l - \nu_t) \cos^2(\vec{k}, \vec{X})$.
		Spectre infrarouge.		
90°	0 ou 90°	0 ou 90°	1 225 TF	ν_l
40	90°	50°	1 307 F	1 302
20	90	70	1 330 m	1 340
0	–	–	Inactive	–

Dans le même but, on a étudié l'absorption en infrarouge polarisé par les lames monocristallines telles que l'axe cristallographique OX faisait l'angle de 20 et 40° avec la normale à la surface. c'est-à-dire avec la direction du faisceau lumineux et des vecteurs d'ondes élastiques actives en absorption.

On voit que la différence entre les fréquences des vibrations longitudinale ν_l et transversale ν_t est de 130 cm^{-1}.

La fréquence de combinaison $\nu_1 + \nu_3 = 2\,545$ cm^{-1} ne dépend pas de l'orientation de la lame.

La forte dépendance de la position de la raie ν_3 avec l'orientation du cristal explique les difficultés rencontrées dans les mesures de cette fréquence dans les corps polycristallins. Pour les orientations désordonnées des cristaux en poudre, la raie Raman résultante est trop large et trop faible pour être visible. Le maximum de la bande infrarouge sera toujours plus proche de la fréquence transversale, mais si la méthode de préparation de l'échantillon rend privilégiées certaines orientations, le maximum peut être nettement déplacé. Cet effet qui a été observé par Weston (2) et par nous (la fréquence ν_3 change de 1235 à 1250 et 1260 cm^{-1} pour les suspensions dans la vaseline, hexachlorobutadiène et KBr) peut être aussi la cause des différences entre les données rapportées par différents auteurs (ν_3, de 1217 jusqu'à 1270 cm^{-1}).

(1) P. Tarte, *Ann. Soc. Sc.*, Bruxelles, 1re série, 70, 1956, p. 244.
(2) R. E. Weston et T. F. Brodasky, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 683 (revue de travaux antérieurs).
(3) R. Newman, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 444.
(4) H. Poulet, *Ann. Phys.*, 12e série, 10, 1955, p. 908.
(5) G. E. Ziegler, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1040; G. B. Carpentier, *Ann. Cryst.*, 8, 1955, p. 852.
(6) J. P. Mathieu, *Spectres de vibration*, Paris, 1945.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de la décomposition thermique du sulfate de vanadyle.* Note (*) de M. **Jean Roch**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre comment l'étude de l'amplitude et de la largeur des courbes de résonance paramagnétique électronique permet de mettre en évidence la nature des produits de décomposition thermique du sulfate de vanadyle.

Le sulfate de vanadyle cristallisé à la température ordinaire est un mélange en proportions sensiblement égales de deux phases : $SO_4VO, 5H_2O$ et $SO_4VO, 4H_2O$. L'analyse thermique pondérale permet de suivre sa décomposition thermique, donnant successivement les hydrates à 4, 3, 1 mol d'eau, puis le sel anhydre et enfin l'oxyde vanadique V_2O_5 [1].

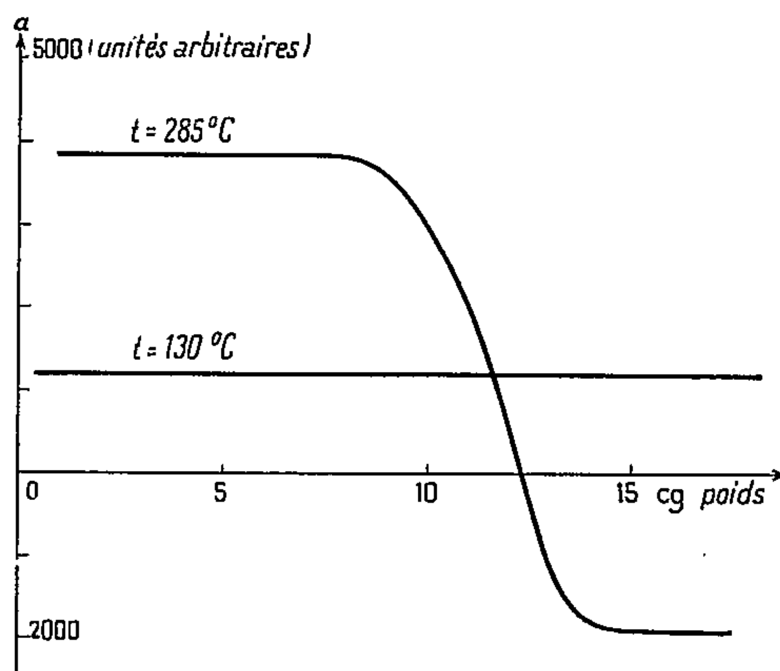


Fig. 1. — Quotient $a = \frac{\text{amplitude}}{\text{poids}}$ en fonction du poids pour deux températures de chauffe.

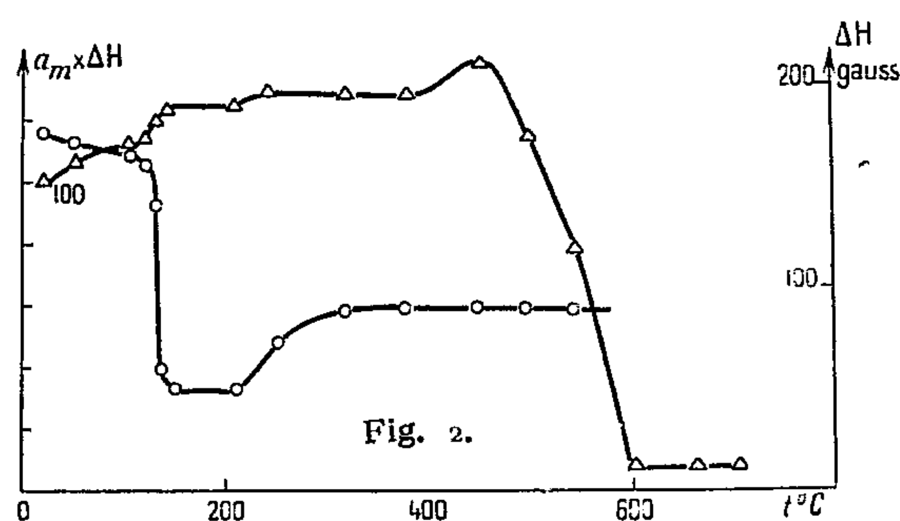
Ces résultats sont représentés sur la courbe 3. Le phénomène s'accompagne de changements de couleur de la poudre qui passe du bleu au vert, puis au jaune brun.

Le sulfate de vanadyle cristallisé présente à la température ordinaire, une raie de résonance paramagnétique électronique très nette, correspondant à $g = 2$, et de largeur voisine de 175 gauss. Ceci est en accord avec la structure électronique du vanadium dont les couches externes sont $3s^2$, $3p^6$, $3d^3$ et $4s^2$ et la présence d'un électron célibataire $3d$ dans l'ion $(VO)^{++}$.

Nous avons utilisé cette résonance pour l'étude thermique du sel, en procédant comme suit : différents échantillons sont chauffés à des températures variant entre 50 et 680° C pendant une demi-heure. Après mesure de la perte de poids, le produit obtenu, contenu dans un tube de quartz, est placé dans la cavité résonnante d'un spectromètre à détection synchrone fonctionnant sur la longueur d'onde de 3 cm. Une difficulté provient de ce que, si le produit de départ est un diélectrique relativement

bon, il n'en est plus de même après le traitement thermique; il en résulte une variation des coefficients de qualité Q et de couplage α de la cavité, donc de la sensibilité du spectromètre [2].

Pour comparer de manière sûre les susceptibilités, nous avons opéré de la façon suivante : le diaphragme de couplage du guide à la cavité est choisi de telle façon que le coefficient de couplage soit voisin de la valeur optimum $2+\sqrt{3}$ [2]. Puis nous étudions en fonction du poids de l'échantillon le quotient $a =$ amplitude de la courbe/poids de l'échantillon. La courbe donnant a en fonction du poids présente un palier pour les poids faibles, palier d'autant plus étendu que le corps est meilleur diélectrique.



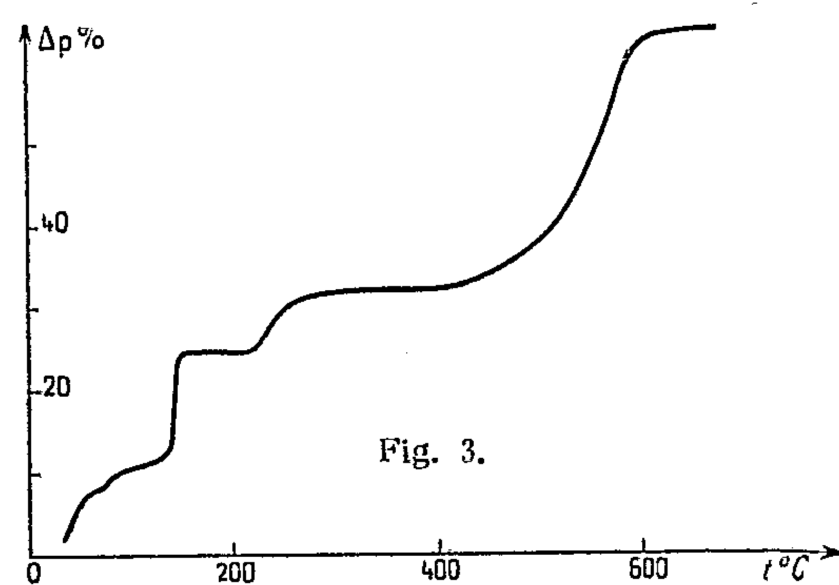


Fig. 2. — O largeur; Δ intensité.

Fig. 3. — Perte de poids.

Puis elle décroît, peut même atteindre la valeur 0 et des valeurs négatives si α atteint l'unité (*fig.* 1). C'est la valeur de ce palier a_m qui, multipliée par la largeur de raie, nous servira à caractériser l'intensité de la résonance. La figure 2 représente, en fonction de la température de chauffe : *a.* la largeur de raie ΔH; *b.* l'intensité de résonance rapportée à la valeur 100 pour le produit non traité.

Ce procédé permet donc d'atteindre les vraies susceptibilités, et ainsi on parvient à retrouver les discontinuités de l'analyse thermique. La perte de l'eau de cristallisation s'accompagne d'une augmentation de l'absorption de résonance (le produit intensité $\times$ poids résiduel étant sensiblement constant) et d'une forte diminution de la largeur de raie (jusqu'à la for-

mation du monohydrate seulement) consécutive au rapprochement des radicaux $(VO)^{++}$ et attribuable à un effet d'échange. La transformation de sulfate de vanadyle en oxyde vanadique provoque la disparition presque totale de la résonance, la faible absorption restante pouvant être due, soit à du sulfate non transformé, soit à des impuretés. (En particulier, l'analyse spectroscopique indique une proportion de fer inférieure à 2.10^{-5} dans V_2O_5 et en fabriquant un mélange artificiel, en proportions légèrement supérieures, d'oxyde ferrique et de corps inerte, j'ai en effet pu observer une courbe analogue à la courbe résiduelle.)

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) DUCHÊNE et ROCH (sous presse).

(2) ROCH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 663.

(*École Normale Supérieure, Saint-Cloud, Seine-et-Oise et Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Formation des isotopes* 197, 195 *et* 194 *du mercure par réaction de protons de* 155 MeV *sur l'or.* Note de Mme **Nina Poffé**, MM. **Michel Riou** et **Jean Teillac**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons déterminé par mesure des activités de ^{197}Hg et ^{195}Au les sections efficaces des réactions (p, n) et $(p, 3n)$ dont les valeurs sont respectivement 31 et 25 mbarns (± 30 %). Nous n'avons pas pu observer l'activité de ^{194}Hg. La section efficace calculée à partir de ^{194}Au formé par filiation est anormalement faible, compte tenu d'une nouvelle détermination de la période de ^{194}Hg, d'environ 700 jours.

Les protons accélérés jusqu'à 160 MeV par le synchrocyclotron de la Faculté des Sciences de Paris, à Orsay, permettent de produire des réactions de spallation avec émission d'un grand nombre moyen de nucléons par les noyaux lourds. L'interprétation admise jusqu'à présent est la suivante : l'interaction directe du proton avec les nucléons du noyau-cible conduit à l'émission de quelques nucléons (en moyenne 0,9 neutron et 0,5 proton) et à l'excitation du noyau résiduel à une énergie moyenne élevée (80 MeV d'après des calculs statistiques récents) (1). Ceci provoque l'évaporation d'un grand nombre de nucléons, principalement de neutrons. Il en résulte la formation de plusieurs dizaines de nuclides déficients en neutrons, dont la plupart sont radioactifs. L'identification et la mesure d'activité de ces nuclides conduit donc à une détermination expérimentale des sections efficaces et permet de préciser les mécanismes d'interaction directe et d'évaporation.

Une étude est actuellement en cours pour déterminer les sections efficaces de formation de différents isotopes de Hg, Au, Pt, Os et Ir par protons de 155 MeV sur l'or. Ces différents isotopes se désintègrent essentiellement par capture électronique; la détermination des sections efficaces est faite par mesure absolue des rayonnements K d'un isotope donné obtenu après séparation chimique de l'élément correspondant, puis, éventuellement, séparation électromagnétique.

Certaines sections efficaces peuvent être également obtenues en suivant l'évolution de l'activité sur un élément et en la décomposant suivant les périodes. Nous avons appliqué cette méthode à certains isotopes du mercure, de période suffisamment longue.

1. *Irradiation et séparation.* — Les cibles étaient constituées de quelques feuilles d'or et d'aluminium, chacune de 0,01 mm d'épaisseur. Chaque feuille devant être utilisée pour les mesures était entourée de deux feuilles identiques pour annuler les pertes par recul. Le ralentissement des protons dans ces cibles est négligeable. Les temps d'irradiation ont varié de quelques minutes à 2 h avec une intensité de faisceau comprise entre 0,5 et 6 μA.

La mesure absolue de l'activité β de ^{24}Na, formé lors de l'irradiation de l'aluminium, permet de déterminer le nombre de protons traversant la

cible. La valeur de la section efficace de la réaction $^{27}Al\,(p, 3\,pn)\,^{24}Na$ a été prise égale à 9,1 mbarns à 155 MeV (2).

Nous avons séparé, par distillation sous vide, le mercure formé dans les feuilles d'or en chauffant celles-ci au-dessous de 1000° dans un tube de quartz : le mercure est recueilli à une extrémité du tube, refroidie à l'aide d'azote liquide. Le rendement de la distillation a été déterminé en comparant avant et après l'activité de $^{197}Hg^*$ formé par la réaction $^{197}Au\,(p, n)$ à 10 MeV : nous l'avons trouvé supérieur à 95 %.

D'après des expériences préliminaires, nous pensons qu'il n'y a pas distillation appréciable du mercure au cours de l'irradiation.

2. ^{197}Hg *et* ^{195}Hg. — L'étude du rayonnement K effectuée à l'aide de scintillateurs Na-I (T_l) nous a permis de déterminer l'intensité absolue en utilisant les calculs de Vegors et al. (3) dont nous avons vérifié expérimentalement certaines valeurs. Les courbes d'évolution de l'activité, très complexes pour les temps courts, peuvent être décomposées pour les temps supérieurs à 5 jours suivant deux périodes : 65 h et 180 jours que nous attribuons respectivement à l'état fondamental de ^{197}Hg et à ^{195}Au provenant par filiation de ^{195}Hg. Les spectres γ confirment cette attribution.

Pour déterminer les sections efficaces, nous avons tenu compte du rendement de fluorescence K, des rapports capture K/capture L (4), (5), de la proportion de photons K dus à la conversion interne de raies γ et, enfin, de la présence de la raie γ de 77 keV de ^{197}Hg. Les valeurs ainsi obtenues pour les sections efficaces totales de formation de ^{197}Hg [réaction (p, n)] et de $^{195}Hg\,[(p, 3n)]$ sont respectivement égales à 31 et 25 mbarns avec une erreur d'environ 30 %.

Nous pensons que l'erreur sur la valeur relative de ces sections efficaces est bien inférieure à 30 %.

Nous avons calculé théoriquement les sections efficaces en admettant les résultats de Metropolis et al. (1) pour l'interaction directe, et la méthode de Jackson (6) pour l'évaporation. Nous avons utilisé l'expression de Lang et Le Couteur (7), $T = \sqrt{(8{,}5/A)\,E}$, reliant la température nucléaire T à l'énergie d'excitation E exprimées en mégaélectrons-volts. Nous avons obtenu ainsi respectivement 4,3 et 24 mbarns pour les réactions (p, n) et $(p, 3n)$, la première valeur présentant un écart important avec la valeur expérimentale. Il apparaît donc que le calcul sous-estime l'importance des réactions (p, n) qui résultent de l'émission d'un seul neutron par interaction directe avec excitation du noyau résiduel à une énergie inférieure à l'énergie de séparation d'un neutron (de l'ordre de 7,5 MeV). Koch et Turkevich (8) ont donné les sections efficaces (p, n) dans le cuivre, et leurs valeurs sont en accord avec les résultats calculés (1). La comparaison avec notre valeur pour l'or à 155 MeV montre que les sections efficaces de la réaction (p, n) dans l'or et le cuivre sont sensiblement proportionnelles à $N^{2/3}$ où N est

le nombre de neutrons. Il est donc possible que la probabilité de ce phénomène soit directement liée à ce nombre.

3. ^{194}Hg. — L'étude des décroissances et la séparation d'isotopes ne permettent pas d'identifier ^{194}Hg qui a été signalé comme ayant une période de l'ordre de 130 jours et plus récemment de 600 jours ([9]). Nous l'avons recherché en distillant le mercure de feuilles d'or irradiées depuis plusieurs mois, où tous les autres isotopes du mercure ont disparu. Nous avons observé la croissance d'un rayonnement de 65 keV avec une période de l'ordre de 30 h, ainsi que d'un rayonnement de 325 keV, ce qui caractérise ^{194}Au formé par filiation de ^{194}Hg, mais nous n'avons pas observé de rayonnement attribuable à celui-ci. Après équilibre de ^{194}Au, il y a décroissance avec une période nettement plus longue que celle de ^{195}Au, d'environ 700 jours. Le spectre γ observé exclut l'attribution à la filiation $^{194}Os \xrightarrow{700\,j} {}^{194}Ir \xrightarrow{19\,h} {}^{194}Pt$ à partir de traces d'osmium volatilisé sous forme de tétroxyde.

En chassant par distillation le mercure d'une source à l'équilibre, on constate que l'activité résiduelle décroît avec une période de 39 h, ce qui confirme bien qu'il s'agit de ^{194}Au.

La mesure du rayonnement K de ^{194}Au conduit à une section efficace de formation de ^{194}Hg [réaction $(p, 4n)$] faible (de l'ordre du millibarn) alors que nous avons calculé une section efficace égale à 38 mbarns. Il est difficile d'imaginer un processus de réaction expliquant cet écart, qu'il faudrait plutôt attribuer aux difficultés d'interprétation de la désintégration de ^{194}Hg ([7]).

(1) METROPOLIS, BIVINS, STORM, TURKEVICH, MULLER et FRIEDLANDER, *Phys. Rev.* 110, 1958, p. 185.

(2) HICKS, STEVENSON et NERVICK, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1390.

(3) S. H. VEGORS, L. L. MARSDEN et R. L. HEATH, *A. E. C.* Research and development Report I. D. O.-16370, 1er septembre 1958.

(4) BISI, GERMAGNOLI et ZAPPA, *Nuovo Cimento*, 11, 1959, p. 843.

(5) BRYSK et ROSE, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 1169.

(6) J. D. JACKSON, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 21.

(7) LANG et LE COUTEUR, *Proc. Phys. Soc.*, A 67, 1954; p. 586.

(8) KOCH et TURKEVICH, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, nº 1, 1956, p. 94.

(9) J. BRUNNER, J. HALTER et P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 335.

CATALYSE. — *Alcoylation aromatique en présence de solutions aqueuses des chlorures d'étain.* Note de M. **Robert Jenny**, présentée par M. Paul Pascal.

L'utilisation de solutions aqueuses chlorhydriques des chlorures d'étain a permis de mettre en évidence, d'une part, l'activité catalytique du chlorure stanneux dans l'alcoylation aromatique, et d'autre part, d'exalter l'activité du chlorure stannique dans cette réaction.

Nous avons montré [1] que, contrairement à l'idée généralement admise les chlorures métalliques dissous en solution aqueuse catalysent l'alcoylation des noyaux aromatiques. Le benzène a ainsi été alcoylé par divers agents d'alcoylation, au moyen de solutions aqueuses de chlorure de zinc et de chlorure ferrique.

Les résultats présents ont été obtenus avec les chlorures stanneux et stannique dans les mêmes conditions.

Le chlorure stanneux ne semble pas avoir été utilisé jusqu'à présent comme catalyseur d'alcoylation, même pas en milieu anhydre. Calloway [2] et Price [3] n'en font pas mention et il a été reconnu comme inactif dans l'acétylation du toluène [4].

Quant au chlorure stannique anhydre, il est connu comme un catalyseur doux, activant des réactions d'alcoylation faciles. La condensation du benzène avec le chlorure de benzyle a été effectuée avec ce catalyseur avec un rendement de 35 % au reflux [3].

Dans les préparations suivantes, la méthode opératoire est identique à celle décrite précédemment [1]. Dans chaque essai, on a mis en contact, par agitation efficace, une mole de composé aromatique, une demi-mole de dérivé chloré et une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique, contenant une mole de chlorure métallique se trouvant avec l'eau dans le rapport indiqué. Il est avantageux de faire précéder les lavages alcalins des produits de la réaction par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué, pour éviter la précipitation de produits d'hydrolyse des chlorures métalliques. Les rendements ont été calculés par rapport au dérivé chloré.

Alcoylation en présence de solutions aqueuses de $SnCl_2$. — *a.* Le toluène et le chlorure de benzyle, en présence de $SnCl_2$, $2\,H_2O$ fondu et saturé de HCl, donnent à 95°, après 7 h, 30 % de benzyltoluène dont les constantes physiques, $\acute{E}_1$ 111°; n_D^{20} 1,572, d_4^{20} 0,995, correspondent à celles citées pour le dérivé para [5].

b. Un mélange de phénol, de chlorure de benzyle et de $SnCl_2$—$3H_2O$ conduit, après 1 h 1/2 à 50°, à 55 % de monobenzylphénol et 22 % de dibenzylphénol. Dans ce cas les lavages alcalins ont été supprimés. Le monobenzylphénol obtenu fond vers 60° et se compose d'un mélange d'isomères dont la recristallisation dans le cyclohexane permet d'isoler l'isomère para (F 84°). Le mélange brut des isomères est complètement

soluble dans la soude à 5 %, il n'y a donc pas eu formation de benzylphényléther, la substitution ayant lieu uniquement dans le noyau.

Nous avons vérifié qu'en l'absence de catalyseur ou en présence d'acide chlorhydrique concentré, il n'y avait pas de dégagement d'acide chlorhydrique notable pendant la même durée de réaction. Des résultats équivalents sont obtenus, si la solution catalytique est préparée par fusion du trihydrate de l'acide chlorostannique $HSnCl_3$, $3H_2O$ préparé à basse température.

Alcoylation en présence de solutions aqueuses de $SnCl_4$. — *a.* Le benzène et le chlorure de benzyle en présence de $SnCl_4—5H_2O$, sont transformés, en 45 mn à 50°, en 60 % de diphénylméthane et 23 % de dibenzylbenzènes isomères, $É_2$ 185-190°, fondant vers 70°.

b. Avec H_2SnCl_6, $6H_2O$ fondu, les mêmes réactifs conduisent, après 2 h 1/2 à 50°, à 49 % de diphénylméthane et 25 % de dibenzylbenzènes.

c. En maintenant du toluène, du chlorcyclohexane et du chlorure stannique anhydre pendant 1 h 1/2, à 95°, aucun produit d'alcoylation ne se forme, la distillation sous vide, à une température inférieure à 95°, du mélange réactionnel après la réaction ne fournissant que les produits de départ.

En remplaçant le $SnCl_4$ anhydre par une solution chlorhydrique de composition $SnCl_4—4H_2O$, préparée par addition de $SnCl_4$ à la quantité adéquate d'acide chlorhydrique concentré, on isole, après la même durée de réaction et la même température, 67 % d'un mélange de monocyclohexyltoluènes. $É_2$ 91°, n_4^{20} 1,5249.

Ces résultats montrent que la méthode, qui a été utilisée pour le chlorure de zinc et le chlorure de fer, peut être appliquée avantageusement aux chlorures d'étain. L'utilisation de ces catalyseurs en solution aqueuse permet de mettre en évidence, pour le premier, des propriétés catalytiques inconnues jusqu'à présent et, pour le second, une augmentation importante de son activité catalytique.

(1) R. JENNY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3877.
(2) N. O. CALLOWAY, *Chem. Rev.*, 17, 1935, p. 327.
(3) C. PRICE, *Organic Reactions*, 3, 1946, p. 1.
(4) O. C. DERMER et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2881.
(5) G. F. HENNION et R. A. KURTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1001. W. H. RUEGGEBERG, M. L. CUSHING et W. A. COOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 191. L. N. PETROVA et O. V. SHVARTS, *Zhur. Obshhei Khim.*, 20, 1950, p. 468; *C. A.*, 45, 1951, p. 7075.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le comportement électrochimique en solution sulfurique des aciers inoxydables austénitiques 18-8 au molybdène.* Note (*) de M. **Philippe Berge**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de polarisation d'aciers inoxydables austénitiques 18-8 et 18-8 contenant 3 % de molybdène, mettent en évidence l'influence généralement très favorable du molybdène sur la corrosion en milieu sulfurique. Le 18-8 au molybdène se passive plus facilement dans l'acide sulfurique.

Pour apprécier le degré de passivité des aciers inoxydables austénitiques 18-8 et ferritiques à 17 % de chrome, nous avions indiqué une méthode de réduction électrochimique de la couche responsable de la passivité ([1]). L'échantillon passivé est placé comme cathode dans une cellule contenant de l'acide sulfurique 18 N, et l'on suit sa dépassivation cathodique par potentiométrie à intensité constante de quelques microampères par centimètre carré.

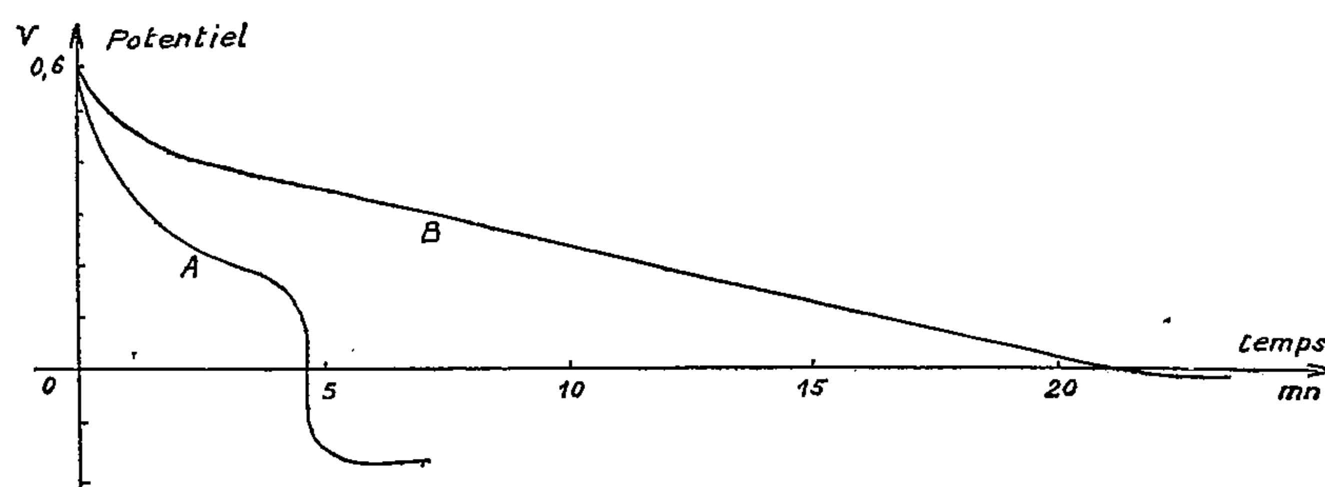


Fig. 1. — Dépassivation cathodique d'échantillons polis électrolytiquement en bain sulfophosphorique. $i = 5.10^{-6}$ A/cm².
A. 18-8. B. 18-8 Mo.

Les essais, portant sur les aciers inoxydables 18-8 et F 17, ayant subi des traitements de passivation différents, indiquaient une chute de potentiel caractérisant le passage à l'état actif.

Le comportement d'échantillons d'acier inoxydable 18-18 contenant environ 3 % de molybdène s'avère différent. La dépassivation par un courant de 5.10^{-6} A/cm² est très longue.

Pour un échantillon poli électrolytiquement en bain sulfurique-phosphorique, qui a la propriété de conférer une bonne passivité, le temps de réduction est environ cinq fois plus grand (*fig.* 1).

D'autre part, la dépassivation n'est pas caractérisée par une chute nette de potentiel et, enfin, il est souvent possible de constater la présence de bulles d'hydrogène sur l'échantillon passif, ce qui indique que la réaction coulométrique de réduction de la couche passivante est loin d'être quantitative.

A la température de 18° les valeurs du potentiel de dissolution correspondant à l'état actif sont respectivement —0,17 et —0,02 V pour l'acier 18-8 ordinaire et pour l'acier 18-8 à 3 % de molybdène.

Il est donc probable que les positions respectives des courbes de polarisation, seront très différentes selon que l'acier contient du molybdène ou non.

Afin de mettre en évidence ces différences, nous avons tracé des courbes de polarisation des aciers 18-8 et 18-8 Mo en solution sulfurique à l'aide d'un appareillage potentiostat qui permet d'imposer le potentiel voulu à l'électrode et de lire l'intensité correspondante ([2]).

Un moteur entraîne le potentiomètre et permet de faire varier ce potentiel de façon continue avec une vitesse de 0,4 Volt par heure environ.

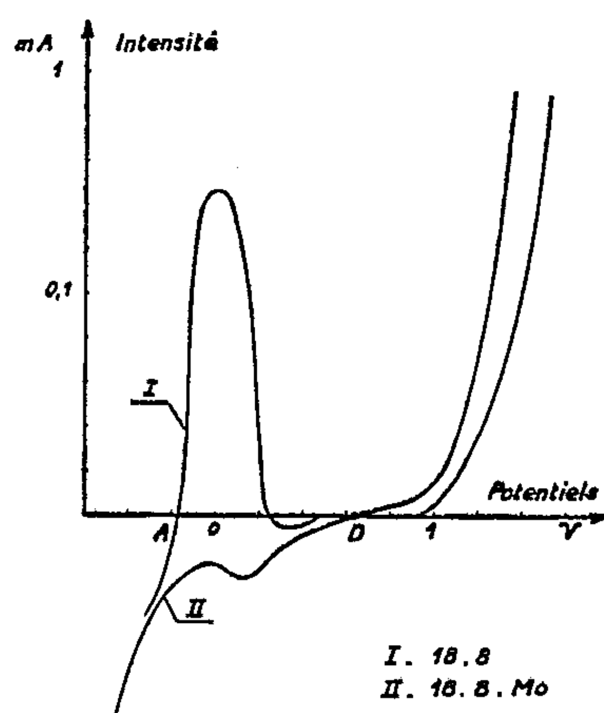


Fig. 2. — Courbes de polarisation dans SO_4H_2 20 %.

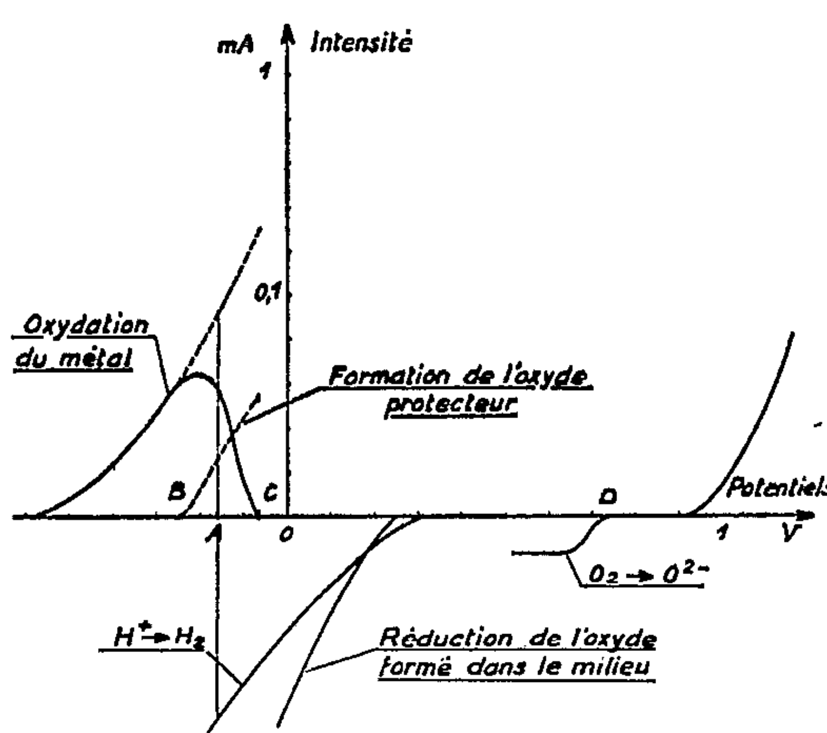


Fig. 3. — Disposition des courbes pour le 18-8 Mo dans SO_4H_2 20 %.

Un enregistreur XY trace directement les courbes de polarisation. Les échantillons, sur lesquels une surface de 6 cm² est isolée au moyen d'un vernis, sont polis électrolytiquement en bain acétoperchlorique.

Les courbes A et B de la figure 2 donnant respectivement les courbes de polarisation pour un acier 18-8 et 18-8 Mo dans SO_4H_2 à 20 %, confirment la différence de comportement de ces deux aciers.

Dans l'acide sulfurique, l'oxydation de l'acier se ralentit à partir d'un certain potentiel B pour devenir pratiquement nulle à partir de C.

Les potentiels B et C caractérisent la vitesse de formation d'un oxyde protecteur. Si ces potentiels sont situés comme sur la figure 3, l'acier possède une passivité qu'on pourrait appeler « stable », car l'échantillon ne pourra prendre, en l'absence de courant, d'autre potentiel que D caractérisant l'état passif.

Dans l'acide à 50 %, la passivité du 18-8 Mo n'est pas stable, mais on

voit (*fig.* 4 et 5) que le potentiel caractérisant l'état actif est effectivement plus élevé que celui du 18-8 sans molybdène.

La vitesse d'oxydation en l'absence de courant extérieur, du 18-8 Mo étant beaucoup plus lente que celle du 18-8, il n'aurait pas été possible d'interpréter ces courbes en supposant que la surtension de l'hydrogène est plus faible sur le 18-8 Mo que sur le 18-8 (³).

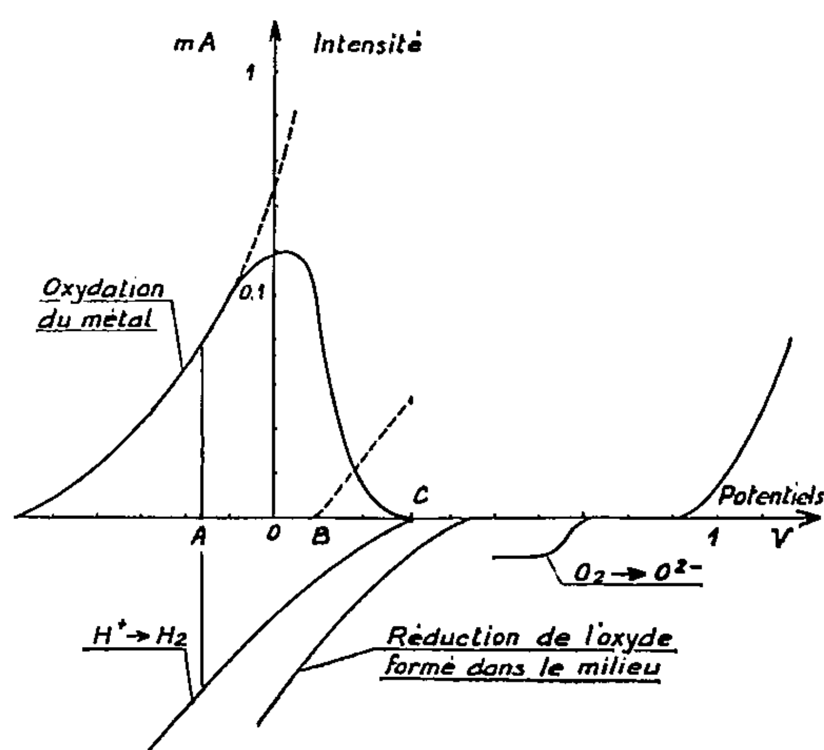


Fig. 4. — Disposition des courbes pour le 18-8 dans SO_4H_2 20 %.

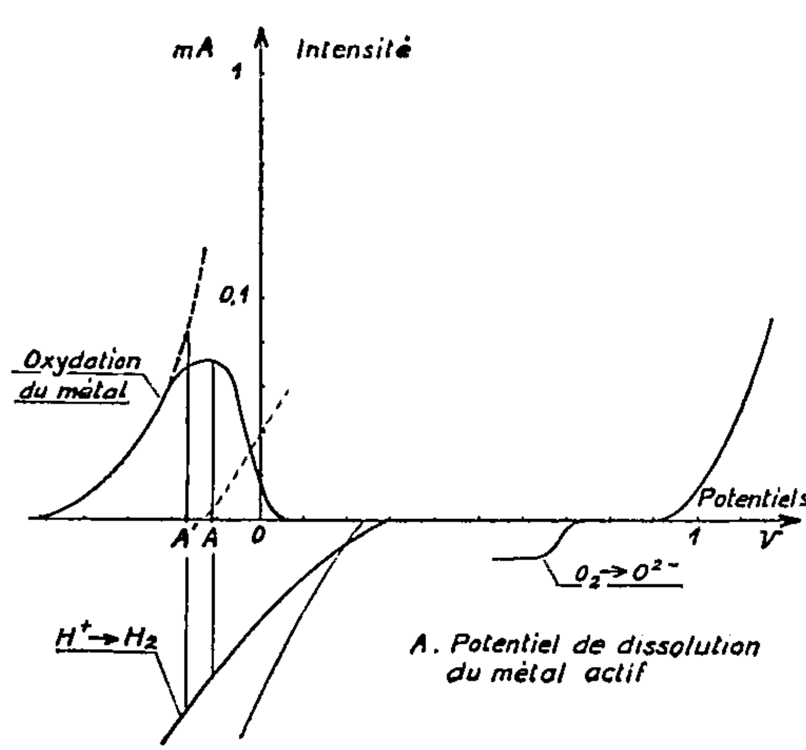


Fig. 5. — Disposition des courbes pour le 18-8 Mo dans SO_4H_2 50 %.

En résumé, l'influence généralement très favorable de quelques pour-cent de molybdène dans un acier inoxydable 18-8 peut être considérée comme la conséquence de la formation plus rapide d'un oxyde dans le milieu sulfurique même.

La réduction cathodique de la couche passivante est ralentie et peut être arrêtée par la formation dans le milieu de l'oxyde protecteur qui se réduit à un potentiel plus négatif que les ions H^+.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(¹) P. Berge, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1239.

(²) M. H. Roberts, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, 1954, p. 351-352; Edeleanu, *J. Iron Steel Inst.*, 185, avril 1957, p. 482-488.

(³) L. Wetternik, *Werskstoffe U. Korrosion*, 7, 1956, p. 628-633.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Aspects caractéristiques et différences entre la déformation par traction et la déformation par laminage; rôle des joints de grains ou des sous-joints.* Note (*) de M. **Aurel Berghezan**, présentée par M. Georges Chaudron.

Utilisant la technique dite de décoration des dislocations par précipitation, on a pu analyser les différences entre les déformations par traction et laminage. Le rôle des joints de grains est particulièrement important lors de la déformation par traction et ceci surtout à son début.

Il y a actuellement en pratique plusieurs modes de déformation des métaux : traction, compression, flexion, laminage, emboutissage, etc. Parmi ceux-ci, les plus utilisés et les plus caractéristiques sont la traction et le laminage; les différences et les similitudes entre ces deux modes de déformation sont encore mal précisées. Nous nous proposons ici de montrer quelques aspects caractéristiques de chacun de ces modes de déformation et voir surtout en quoi ils diffèrent.

Lorsqu'on déforme par traction, les données géométriques sont définies par l'axe de traction et l'orientation des cristaux individuels vis-à-vis de cet axe. Lors d'une telle déformation, un monocristal se comporte suivant ces données géométriques initiales. Si au lieu d'un monocristal, on déforme un agrégat polycristallin, en plus de ces données géométriques, la déformation est conditionnée par les joints de grains : leur nombre, leur structure et leur orientation propre vis-à-vis de l'axe de traction. La désorientation relative entre les grains voisins en est un autre facteur mais il peut être inclus dans la structure du joint qui est fonction du degré de désorientation ([1]). Aux premiers stades de la déformation par traction, les joints de grains jouent un rôle prépondérant sur la déformation; toute la déformation est limitée aux joints de grains et elle consiste surtout en multiples glissements dans leur voisinage.

Le laminage par contre est un mode de déformation beaucoup plus complexe, qui est insuffisamment défini seulement par les données géométriques telles que la direction de laminage, le plan de laminage, les orientations des grains, etc. Nous allons voir qu'en plus, le rôle des joints de grains est beaucoup plus réduit que lors de la traction et ceci surtout pour des déformations faibles, allant jusqu'à 5-10 % dont nous allons nous occuper plus particulièrement.

Pour analyser la déformation plastique, nous avons recours à un artifice : la précipitation. Ceci, parce que si la déformation plastique par traction peut facilement être suivie au microscope par les traces des plans de glissement sur une surface polie, la déformation par laminage ne peut pas être suivie de cette façon car après laminage un polissage ne met plus en évidence les lignes de glissements et une attaque ne les révèle qu'imparfaitement. Le meilleur moyen de mettre la déformation en évidence

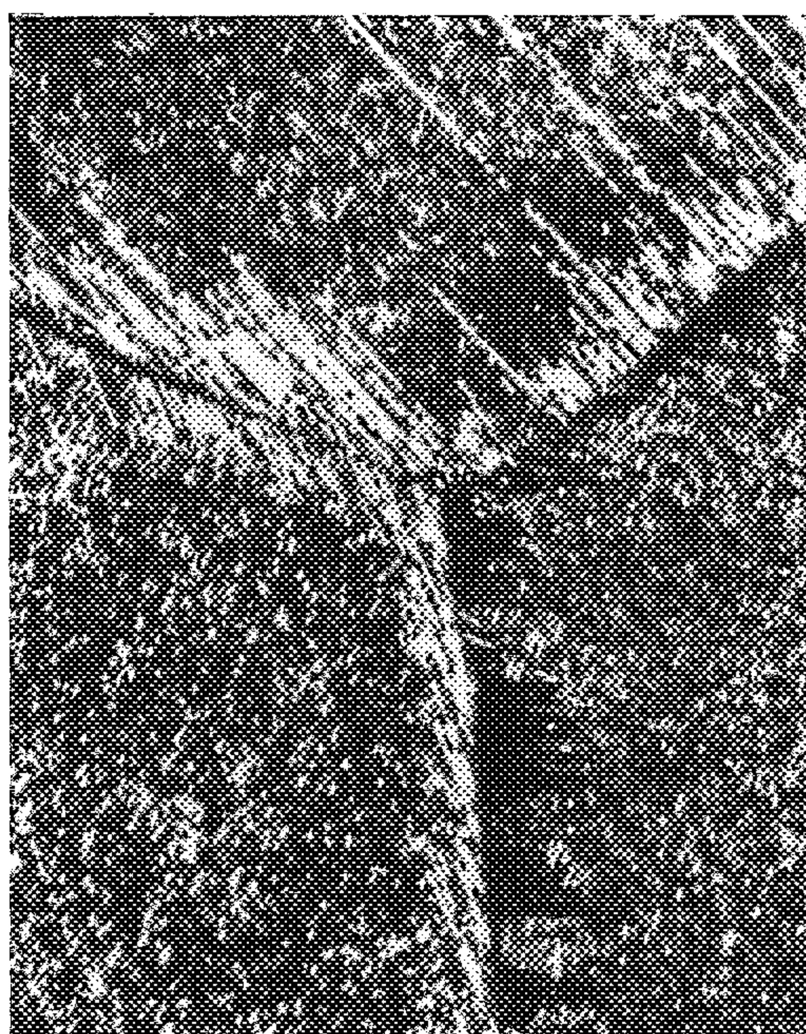


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Al-Ag à 8 % déformé par traction de 5 % aussitôt après trempe à l'air. Revenu de 24 h à 250° C. Noter l'alignement préférentiel des particules de précipité au voisinage des joints le long des plans de glissement actifs lors de la déformation. Ceci s'explique par l'empilement des dislocations dans ces endroits. (G × 600.)

Fig. 2. — Al-Ag à 8 %, déformé par laminage de 5 % aussitôt après trempe à l'air. Revenu de 24 h à 250° C. Noter par différence à la traction que les joints de grains ou leur voisinage ne sont pas des sièges de précipitation plus abondante que dans le reste de la matrice. (G × 600.)

est de la « décorer » par précipitation, celle-ci se faisant de préférence sur les imperfections de structure, notamment sur les lignes de dislocations ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]).

A cet effet, nous avons déformé par traction ou laminage de gros cristaux d'un alliage qui précipite particulièrement bien : Al-Ag à 8 % Ag et dont les plans de précipitations sont les mêmes que ceux de déformation (111). Les figures 1 et 2 montrent, pour un même taux de déformation de 5 % et après précipitation dans un four à bain de sel à 250° C, la différence entre la déformation par traction et par laminage. La précipitation se faisant d'une façon très préférentielle, suivant la distribution des dislocations, on peut bien reconnaître l'aspect de la déformation après chacun des deux modes de déformation. Lors de la traction, la déformation, visible par l'alignement de particules de précipités dans les plans (111) est limitée aux joints de grains. Par contre, lors du laminage la déformation s'est effectuée autant dans les cristaux qu'aux joints. Plus précisément, il apparaît que la traction n'a produit des empilements de dislocations que dans le voisinage des joints de grains, duquel il fait sortir les dislocations pour les faire pénétrer dans la matrice. A cet effet, nous avons montré récemment par microscopie électronique par transmission ([7]) que les joints peuvent jouer un tel rôle car ils peuvent, soit créer des dislocations (sources multiplicatrices), soit donner ou recevoir des dislocations (donneurs ou accepteurs de dislocations). Par contre, lors de la déformation par laminage, les joints ne semblent pas être plus sollicités que la matrice car en jugeant d'après la distribution et la quantité de précipité, ceux-ci ne sont pas plus accentués dans les joints qu'à l'intérieur des grains. Une conséquence directe de ceci est que lors d'une déformation par laminage un échantillon polycristallin se comporte d'une façon plus voisine d'un monocristal alors que lors d'une déformation par traction il y a de très grandes différences entre les deux cas.

Il n'est donc pas suffisant de préciser lors d'un traitement mécanique seulement le taux de déformation, car le mode de déformation peut être encore plus important que sa valeur. Une application de cette conclusion est que l'influence de la déformation sur un phénomène métallurgique est, pour le même taux, différente suivant le mode de déformation utilisé. Dans une prochaine publication nous allons montrer une telle application.

(*) Séance du 15 juin 1959.
([1]) W. T. Read et W. Shockley, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 275.
([2]) P. Lacombe et A. Berghezan, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 365; *Alluminio*, 18, 1949, p. 365; A. Berghezan, *Thèse*, Paris, 1952 (*Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 283).
([3]) R. Castaing et A. Guinier, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 2033.
([4]) G. Thomas et J. Nutting, *Symposium on the mechanism of phase transformations in metals*, London, 1955 (Institute of Metals, Monograph n° 18, 1955, p. 57).
([5]) H. Wilsdorf et D. Kuhlmann-Wilsdorff, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1096.
([6]) P. A. Jacquet, Mme A. Weill et J. Calvet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1001.
([7]) A. Berghezan et A. Fourdeux, *J. Appl. Physics* (sous presse).

(*Laboratoires de l'European Research Associates, à Bruxelles.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Mécanisme d'action de* Mg^{++} *dans les transferts de groupements phosphate.* Note (*) de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — *Interaction entre systèmes d'électrons π de deux molécules liées par un ion métallique à l'intérieur d'un complexe chélaté.* — Dans une précédente Note [1] j'ai pu montrer que dans la formation d'un complexe addenda-métal-substrat, les électrons délocalisés sur un des composés pouvaient être transférés sur l'autre par l'intermédiaire de l'ion métallique central. Les électrons π qui étaient délocalisés sur des doubles liaisons ou portés sur un atome dans la molécule libre vont, dans le complexe chélaté, être délocalisés sur les anneaux du chélate qui ont tous en commun l'ion métallique central. Les charges dues aux électrons libres sont alors réparties différemment sur les atomes. La nouvelle distribution de charges dépend du potentiel d'ionisation, de l'électronégativité des atomes en présence mais elle dépend aussi du recouvrement des orbitales π de ces atomes dans la molécule de complexe chélaté. Dans l'exemple précédemment étudié [1] l'ion métallique et les atomes des substrats liés à lui sont dans un même plan puisqu'il s'agit d'un complexe carré. Les atomes situés dans un même plan ont leurs orbitales localisées dans ce plan. Leurs orbitales délocalisées sont dans des plans perpendiculaires à ce plan. Elles sont donc dans des plans parallèles entre eux et elles présentent ainsi le maximum de recouvrement. Il en est de même si les orbitales des électrons localisés des atomes en présence sont dans des plans parallèles.

L'ion métallique appartient, lui, aux deux systèmes d'électrons délocalisés si deux molécules sont liées par lui dans un chélate. Si de plus les orbitales des électrons délocalisés sont parallèles, on peut considérer les niveaux des orbitales calculés par la méthode des orbitales moléculaires LCAO comme appartenant à la même molécule dite de transition. Il peut y avoir transfert d'électrons d'un niveau à un niveau inférieur. Le substrat qui possédait les électrons π du niveau supérieur est alors le donneur et celui qui les reçoit dans le niveau juste inférieur est l'accepteur. Le passage d'électrons π du donneur sur l'accepteur va perturber la répartition des charges sur les atomes de chacun des substrats et peut faire qu'un des atomes ou des groupes d'atomes du donneur se trouvent liés à l'accepteur. (Ainsi la paire libre de NH_3 liant ce groupement au pyridoxal à l'intérieur du complexe pyridoxal-Cu-aminoacide). La transmission commence par un transfert d'électrons entre les systèmes d'électrons délocalisés du donneur et de l'accepteur. Cependant la redistribution des charges peut amener un changement dans la polarité des atomes et des groupements d'atomes provoquant une rupture à l'intérieur de la molécule de donneur et un rapprochement du groupement ainsi libéré avec un atome de signe

contraire suffisamment proche de l'accepteur. On a alors, à l'intérieur de complexe de transition, deux substrats nouveaux liés à l'ion métallique. Ainsi le passage du complexe pyridoxal-Cu^{++}-aminoacide au complexe pyridoxamine-Cu^{++}-kétoacide.

Si dans le nouveau complexe formé les niveaux des orbitales délocalisées sont aussi très voisins la réaction peut être réversible. Ce qui est le cas pour la réaction précédemment étudiée. Dans cette catalyse la transition de deux électrons π est nécessaire pour provoquer la réaction. Il suffit donc que, la plus haute orbitale occupée du donneur soit sensiblement de niveau supérieur à la plus basse orbitale libre de l'accepteur. Si le groupement à transférer comprend plus de deux électrons il sera nécessaire que dans la molécule de donneur plusieurs orbitales occupées soient chacune

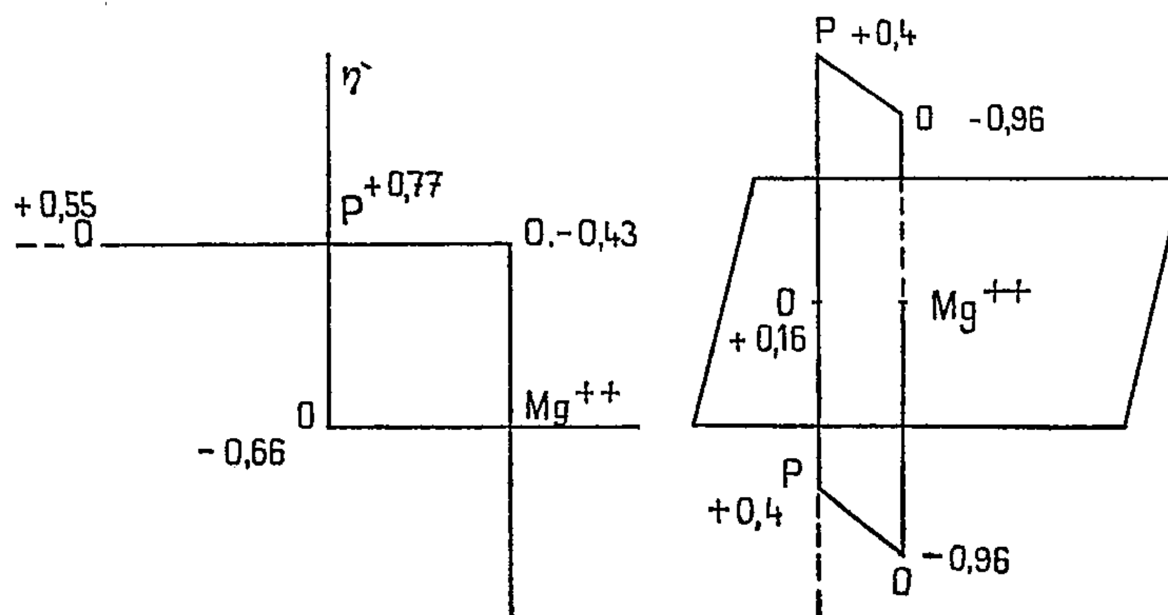


Fig. 1. Fig. 2.

de niveau un peu supérieur à chacune des orbitales libres les plus basses, de l'accepteur. Cependant si ce dernier possède une orbitale dégénérée elle pourra recevoir quatre électrons libres.

Dans l'étude qui suit il s'agit du transfert de groupements phosphate contenant chacun quatre électrons délocalisés.

Étude théorique du cycle phosphate. — Mg^{++} paraît intervenir en connexion avec le cycle respiratoire comme régulateur des échanges de groupements phosphate et pyrophosphate. Il continue à avoir une action catalytique sur ces échanges alors que le cycle respiratoire est interrompu comme, par exemple, dans des mitochondries « âgés » ou détériorés [2].

Le cycle des échanges de phosphate peut être divisé en trois phases :

1. Incorporation du P_i (phosphate inorganique) dans des composés donnant avec lui des liaisons dites « liaisons riches », parce que leur rupture provoque un grand dégagement d'énergie.

2. Transfert de groupement ($\sim$ph) dans des systèmes acide adénylique pour donner l'adénylite triphosphate (ATP).

3. Utilisation de l'énergie de la liaison riche de l'ATP :

a. Rupture du groupement phosphate terminal de l'ATP avec libération de (∼ph) et ADP.

b. Rupture du groupement (∼PP) dans les mécanismes de synthèse des acides nucléiques et des protéines.

J'ai fait l'étude théorique de la rupture, de chacun de ces groupements quand la réaction est activée par Mg^{++}.

L'ion Mg^{++} donne des complexes tétraédriques ioniques mais il peut former aussi des complexes octaédriques pour donner six liaisons hybrides.

L'étude théorique de la molécule d'adénosine triphosphate à l'état libre et celle de la liaison riche $\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{P}\diagup\!\!\diagdown$ ont été faites ([3]) et j'aurai à m'y reporter pour comparer aux résultats trouvés lorsque de telles molécules sont liées à Mg^{++}. J'ai étudié les complexes formés avec Mg^{++} et les composés contenant des groupements phosphate dans le cas où l'ion métallique est lié à un seul des groupements phosphate et celui où Mg^{++} est lié à deux des groupements phosphate.

1° Mg^{++} est lié à deux atomes O du groupement phosphate terminal, ce qui doit être le cas dans les kinases (*fig.* 1). Je suppose les deux atomes O de liaison, P et Mg^{++} dans le même plan après distorsion des liaisons dans le groupement phosphate. Ces atomes sont situés dans le plan de la figure.

2° Mg^{++} est lié à deux groupements phosphate de l'ATP (*fig.* 2).

J'ai fait alors à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires LCAO le calcul de la répartition des charges dues aux électrons délocalisés.

Si l'on se rapporte aux résultats obtenus par B. Grabe dans le cas des molécules libres on voit que la formation de complexe avec Mg^{++} a eu pour résultats de polariser fortement les atomes de liaisons O qui sont plus fortement négatifs et de rendre P et un O qui le lie à une autre molécule plus fortement positifs.

1° Pour le groupement phosphate terminal lié à Mg^{++}. La charge sur les atomes O de liaisons passe de — 0,57 à — 0,76. L'atome O de charge + 0,55 est labile car P lui, varie de + 0,36 à 0,37.

2° Dans l'adénine triphosphate la liaison du groupement PP à Mg^{++} fait passer les charges, sur les atomes O de liaison, de — 0,65 à — 0,96. Les charges sur les deux P du groupement PP sont sensiblement égales à + 0,44 et la charge sur l'atome O qui les réunit est de + 0,16. Ils sont donc moins fortement positifs que dans la molécule ATP libre. Donc le groupement PP est plus stable dans le complexe.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 466.

(2) P. Siekevitz, H. Löw, L. Ernster et O. Lindberg, *Bioch. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 378.

(3) B. Grabe, *Arkiv Fysik.*, avril 1959.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la préparation des uranates de choline.*
Note de Mlle **Colette Soye**, présentée par M. Louis Hackspill.

La précipitation du nitrate d'uranyle, $(NO_3)_2UO_2$, $6H_2O$ en solution aqueuse par des quantités croissantes de solution aqueuse de choline, $C_5H_{15}O_2N$, conduit à deux variétés d'uranates : $U_4O_{13}(C_5H_{14}ON)_2$, orangé et $U_3O_{10}(C_5H_{14}ON)_2$, jaune vif. Ce dernier précipité se dissout dans un excès de choline.

On obtient difficilement les uranates de choline parce qu'ils se carbonatent très rapidement à l'air, que la séparation de l'uranate et de son filtrat entraîne une hydrolyse, que certains s'altèrent très vite à la lumière. Une méthode analogue à celle de Sutton [1] pour les uranates de soude donne de bons résultats pour l'étude de ces uranates sans les isoler.

A l'abri de la lumière solaire, on prépare dans des flacons de verre neutre une trentaine de solutions de teneurs en U^{VI} et ion-choline constantes. On mélange trois solutions aqueuses équimoléculaires : 9 cm³ de solution de nitrate d'uranyle, $(NO_3)_2UO_2$, 6 H_2O, p cm³ de solution de choline, $[(CH_3)_3\,N(CH_2{-}CH_2OH)]\,OH$, $(81 - p)$ cm³ de chlorhydrate de choline.

La force ionique reste également à peu près constante,

$$\frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2 = 0,68.$$

On élimine le gaz carbonique par barbotage d'azote au moment du mélange et après chaque manipulation; de cette manière, les précipités obtenus sont exempts de carbonates.

Les flacons bouchés et paraffinés ont été agités pendant plus de 6 h à la température ambiante.

Au bout de six mois seulement, les pH de toutes les solutions sont stables.

Les précipités au moment de leur formation sont jaune serin pâle; ils évoluent assez rapidement vers leur couleur définitive.

Centrifugés pendant le même temps, les culots de centrifugation sont séparés du liquide sans être lavés ; ils contiennent encore du filtrat. Ils sont pesés, dissous dans l'acide nitrique et le volume est ajusté à 100 cm³.

Les précipités ne contiennent ni NO_3^-, ni Cl^-, ni eau de constitution. L'aspect des culots varie en fonction des quantités de choline contenues dans la solution. Ces quantités sont exprimées en équivalents de choline par rapport à 1 d'uranium.

Entre 1,5 (pH 4,40) et 2,25 (pH 5,77) équivalents de choline, les précipités sont jaune serin pâle.

Entre 2,25 et 2,67 (pH 10,37), orangé vif.

Entre 2,67 et 9 (pH 13,25), jaune vif.

La limite entre l'orangé vif et le jaune vif est très précise.

Ces aspects restent constants pour toutes les préparations, mais les pH varient avec la dilution. En même temps, on observe un changement dans les solutions non précipitées et les filtrats.

De 0 (pH 2,84) à 1 (pH 4,21) équivalent de choline, leur couleur évolue du jaune vert au jaune vif.

De 2,07 à 2,33, la précipitation est totale et le filtrat est incolore.

De 2,33 à 9, le filtrat est jaune d'or.

Contrairement à la précipitation par l'ammoniaque et les bases alcalines, un excès de choline redissout le précipité, mais non totalement.

L'étude spectrographique montre que les filtrats contiennent des mélanges de composés d'uranium et met en évidence trois types de spectres.

L'uranium a été dosé après réduction sur colonne de Jones en U^{IV}, par oxydation avec le bichromate de K. Des dosages de contrôle ont été effectués par gravimétrie sous forme de U_3O_8. La choline est dosée et par volumétrie [2] à l'aide de la même solution de bichromate de K et par gravimétrie en précipitant par une solution de sel de Reinecke à 0° en milieu acide.

Les poids des culots, leurs teneurs en uranium et ion-choline, exprimée en chlorhydrate, permettent d'établir le rapport x/y du poids de choline au poids d'uranium de l'uranate de choline du culot.

Si l'on porte, en fonction des équivalents de choline des solutions, le pH et la valeur du rapport x/y, on constate que ce dernier reste constant pour dix solutions comprises entre 9 et 2,67 équivalents de choline, où sa valeur moyenne est 0,398; il tombe brusquement à 0,292 pour 2,60. Entre 2,40 et 2,20 équivalents pour quatre solutions, la valeur est à peu près constante : sa moyenne est 0,150. De 2,20 à 2, $x/y = 0$.

Équivalents de choline des solutions	9.	...	2,67.	2,60.	2,50.	2,40.	...	2,20.	2.
pH	13,25	-	10,37	10,34	10,42	10,13	-	6,44	5,30
$\frac{x}{y}$	0,393	0,398	0,395	0,292	0,272	0,211	0,150	0	0

Le premier uranate correspond à $U_3O_{10}(C_5H_{14}ON)_2$ pour lequel $x/y=0,391$ le second à $U_4O_{13}(C_5H_{14}ON)_2$ pour lequel $x/y = 0,293$; 0,150 correspondrait à un rapport de 8 atomes d'uranium pour 2 mol d'ion-choline.

Si l'on porte en fonction de a, poids de choline du culot, b et h, poids d'uranium et d'eau du culot, on obtient des droites qui changent de pente pour les minima ou maxima de la courbe de pH.

Entre a, b, h, puis A, B, H, poids totaux de choline, d'uranium et d'eau des solutions, on peut établir des relations qui permettent de déduire le rapport x/y en utilisant uniquement les résultats d'analyse des culots :

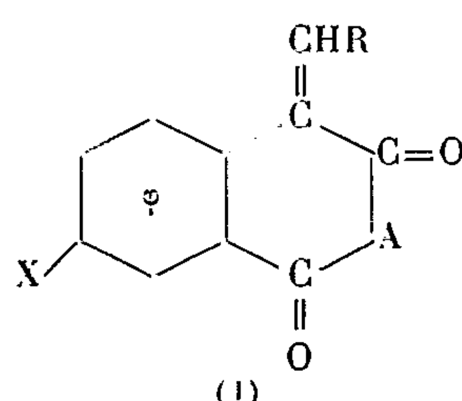
$$\frac{x}{y} = \frac{a\mathrm{H} - \mathrm{A}h}{b\mathrm{H} - \mathrm{B}h}.$$

De 9 à 2,67 équivalents de choline, sa valeur reste constante et égale à 0,395. On peut donc conclure que lorsqu'on précipite une solution aqueuse de nitrate d'uranyle par des quantités croissantes de solution aqueuse de choline, il se forme au moins deux uranates : $U_4O_{13}(C_5H_{14}ON)_2$, orangé et $U_3O_{10}(C_5H_{14}ON)_2$, jaune vif.

(1) SUTTON, *J. Inorg. Nucl. Chemistry*, 1, nos 1-2, 1955, p. 68.
(2) C. SOYE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 427.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de condensation des anhydrides homophtaliques et des aldéhydes aromatiques et hétérocycliques.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet**, et **Yaya Soufi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse d'anhydrides et d'acides alcoylidène-homophtaliques substitués. Certains composés ont pu être isolés sous deux formes isomères géométriques α et β. Cette possibilité est liée à la nature de l'aldéhyde condensé. La transformation α → β peut être réalisée par photoisomérisation.



La condensation des aldéhydes aromatiques sur l'homophtalimide [1] et l'anhydride homophtalique [2] conduit facilement aux composés (I)(X=H A=O ou NR, R = C_6H_5). Nous avons étudié l'influence des paramètres X et R, introduits dans les composés de départ, sur la facilité et l'orientation de la réaction.

Les dérivés homophtaliques substitués de départ sont préparés par la méthode de Horeau et Jacques [3]. Parmi les composés non encore connus de cette série nous avons tout d'abord isolé : hydroxy-5 homophtalimide ($C_9H_7O_3N$) F 302°; méthoxy-5 homophtalimide ($C_{10}H_9O_3N$) F 230°; méthoxy-5 N-méthyl-homophtalimide ($C_{11}H_{11}O_3N$) F 154°; méthoxy-5 N-éthyl-homophtalimide ($C_{12}H_{13}O_3N$) F 141°; acide éthoxy-5 homophtalique ($C_{11}H_{12}O_5$) F 184°; anhydride éthoxy-5 homophtalique ($C_{11}H_{10}O_4$) F 122°.

Les produits de condensation (I) sont susceptibles d'exister sous deux formes stéréochimiques. Pour A = NH ou NR nous n'avons pu isoler, jusqu'à ce jour, qu'un seul isomère stéréochimique, mais aucune étude systématique n'a été entreprise.

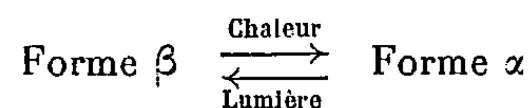
Anhydrides alcoylidènes homophtaliques. — Par contre la condensation des anhydrides homophtaliques avec certains aldéhydes hétérocycliques conduit à deux isomères stéréochimiques. La condensation peut s'effectuer : *a.* soit en milieu toluénique en présence de pipéridine; *b.* soit en milieu acétique en présence d'anhydride acétique. Les produits obtenus en milieu toluénique sont en général difficiles à purifier et l'on n'isole qu'un isomère. En milieu acétique, par contre, on obtient, dans les cas favorables, deux isomères facilement purifiables α et β. La forme α est isolée soit en milieu toluénique, soit en milieu acétique. La forme β n'a pu être obtenue qu'en opérant en milieu acétique.

L'anhydride furfurylidène-homophtalique a déjà été signalé par Buu-Hoï [2] mais le produit isolé par cet auteur (F 126°) correspond vraisemblablement à un mélange des deux formes α et β. Nous indiquons ci-après les caractéristiques des différents anhydrides isolés (points de fusion instantanés). Le liquide obtenu par fusion des dérivés β se solidifie rapidement en donnant l'isomère α. Plusieurs de ces composés sont thermochromes.

Aldéhyde condensé.	Anhydrides obtenus : (I) (X=H, OCH_3 ou OC_2H_5, A=O ; R variable).	Caractéristiques du produit.
Produits de condensation sur l'anhydride homophtalique.		
o-ClC_6H_4CHO	$C_{16}H_9O_3Cl$	F 178°, jaune
Furfural	$C_{14}H_8O_4$	α, F 210°, orangé β, F 159°, jaune
Thénaldéhyde	$C_{14}H_8O_3S$	α, F 239°, orangé β, F 161°, orangé
Pyrrolaldéhyde	$C_{14}H_9O_3N$	F 238°, orangé
Nitro-4 thiophènealdéhyde-2	$C_{14}H_7O_5NS$	F 256°, jaune orangé
Nitro-5 thiophènealdéhyde-2	$C_{14}H_7O_5NS$	F 254°, orangé
Nitro-4 formyl-2 pyrrol	$C_{14}H_8O_5NS$	F 320°, jaune
Nitro-5 formyl-2 pyrrol	$C_{14}H_8O_5NS$	F 256°, rouge orangé
β-naphtaldéhyde	$C_{20}H_{12}O_3$	F 210-216°, jaune
Condensation sur l'anhydride méthoxy-5 homophtalique.		
Thénaldéhyde	$C_{15}H_{10}O_4S$	F 223°, jaune
Pyrrolaldéhyde	$C_{15}H_{11}O_4N$	F 220°, jaune
Condensation sur l'anhydride éthoxy-5 homophtalique.		
Thénaldéhyde	$C_{16}H_{12}O_4S$	F 200°, jaune orangé
Pyrrolaldéhyde	$C_{16}H_{13}O_4N$	F 220°, jaune

Photoisomérisation des anhydrides furfurylidène et thénylidène homophtaliques. — Les deux isomères stéréochimiques prévus par la théorie n'ont pu être obtenus que dans la condensation du furfural et du thénaldéhyde sur l'anhydride homophtalique lui-même. Tous nos efforts pour isoler d'autres couples d'isomères ont échoué. Pour rendre compte de ce résultat nous proposons l'interprétation suivante : l'isomère le plus stable doit correspondre à la configuration (I) (R voisin de CO) mais la stabilité de cette forme est diminuée si l'aldéhyde condensé porte un hétéroatome tel que O ou S (répulsion sous l'influence du CO).

D'autre part nous avons pu réaliser les transformations suivantes :



En particulier la photoisomérisation de la forme α est la seule méthode pratique pour obtenir le composé F 159° dérivé du furfural. Dans ce cas

la transformation se fait au mieux en solution dans le dioxanne en présence de la lumière solaire. Par contre dans le cas du dérivé du thénaldéhyde la transformation photochimique F 239° → F 161° donne des résultats médiocres.

Acides alcoylidène-homophtaliques. — Nous avons également tenté d'isoler des couples d'isomères stéréochimiques dans le cas des diacides dérivés des anhydrides précédents. L'anhydride α (F 210°) dérivé du furfural donne l'acide furylidène-homophtalique (forme α) $C_{14}H_{10}O_5$ $F_{déc}$ 226°; l'anhydride β (F 159°) conduit à l'acide furylidène homophtalique (forme β) $F_{déc}$ 234°. Nous avons préparé en outre : l'acide thénylidène-homophtalique (forme α) $C_{14}H_{10}O_4S$ $F_{déc}$ 245° et l'acide *o*-chlorobenzylidène-homophtalique ($C_{16}H_{11}O_4Cl$) $F_{déc}$ 260°.

Les diacides précédents, contrairement aux anhydrides, ne sont pas colorés. Ce résultat avait déjà été signalé pour les dérivés obtenus à partir de l'aldéhyde benzoïque ([4]). Les aldéhydes hétérocycliques substitués utilisés au cours de ce travail ont été préparés récemment ([5]).

Nous indiquerons ultérieurement les propriétés physicochimiques (polarographie, spectres d'absorption, stabilité du cycle) des différents composés obtenus.

(*) Séance du 15 juin 1959.

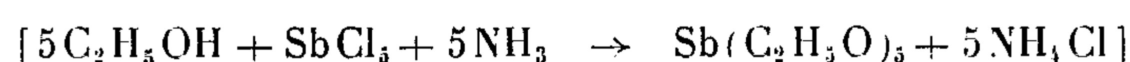
([1]) R. Dabard, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1651.
([2]) Buu-Hoï, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 330.
([3]) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 53.
([4]) Buu-Hoï, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 563.
([5]) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 61; 248, 1959, p. 1175.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des alcoxydes d'antimoine* V. Note (*) de MM. **Alfred Maillard** et **Guy Desgrandchamps**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'éthoxyde d'antimoine pentavalent ne semble pas pouvoir être isolé à l'état pur, sa décomposition thermique se produisant avec une extrême facilité.

La préparation du pentaéthoxyantimoine a été essayée par la méthode décrite par Merwein [1] (action de l'éthylate de sodium sur le pentachlorure d'antimoine) et une méthode plus récente dite à l'ammoniac



$$[5C_2H_5OH + SbCl_5 + 5NH_3 \rightarrow Sb(C_2H_5O)_5 + 5NH_4Cl]$$

qui a été appliquée à la préparation de nombreux autres alcoxydes.

La méthode à l'éthylate de sodium a conduit à un produit solide, à fusion pâteuse vers 40°, contenant encore du chlore et un peu d'antimoine III.

Voici les résultats de quelques essais

Essais...	1.	2.	3.	4.	5.
Sb (%)...........	38,4	34,8	39,2	35,9	32,3
Sb III (%)........	2,9	-	5,5	3,4	3,5
Cl (%)...........	6,4	12	6,8	5,9	7,8

La teneur théorique en Sb, pour $Sb(OC_2H_5)_5$ est de 35,09 %. On n'obtient donc pas, par cette méthode, l'alcoxyde pur.

La méthode à l'ammoniac conduit aussi à un produit solide à fusion pâteuse dont la température de fusion est difficile à déterminer (60-90°).

La réaction semble être moins complète que dans la méthode à l'éthylate, comme le montrent les teneurs élevées en chlore :

Essais...	1.	2.	3.	4.	5.
Sb (%)...........	33,07	33,2	35,7	36,9	32,6
Cl (%)...........	-	-	19,5	17,8	24,0
NH_4 (%)..........	-	-	5,1	4,7	5,4

Les produits bruts ont été soumis à des essais de purification :

a. par cristallisation dans l'alcool, le benzène, l'éther, l'éther de pétrole, les solvants chlorés;

b. par distillation sous vide poussé (10^{-3} mm Hg).

La cristallisation n'a donné aucun résultat.

La distillation, dans le cas du produit à l'ammoniac, conduit à une décomposition en produit plus riche en antimoine (peut-être un mélange d'oxydes) et en produits gazeux condensables parmi lesquels on a identifié l'alcool éthylique et l'acétaldéhyde.

Le produit obtenu à partir de l'éthylate se comporte un peu différemment : sous un vide de 2 mm on observe une décomposition brutale à 160°.

Sous un vide de 1 mm, il a été observé, en faible quantité, un distillat liquide, incolore, entre 140 et 150° pour lequel l'analyse a donné les valeurs suivantes : Sb, 39,9 %; Sb_{III}, 30,5 %; Cl, 2 %.

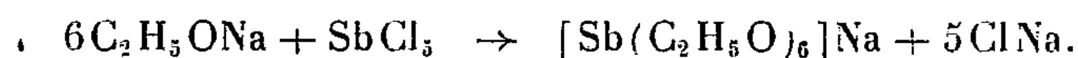
Sous un vide de 0,5 mm, on a obtenu un distillat solide, en faible quantité, mouillé par un liquide qui n'a pas pu en être séparé.

L'analyse a donné les valeurs suivantes : Sb, 40,3; Sb_{III}, 16,2; Cl, 7,4.

Au cours de tous ces essais de distillation, il a été mis en évidence une libération d'aldéhyde acétique.

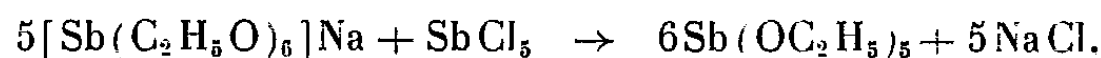
Cependant, la formation de pentaéthoxyantimoine est certaine, elle est démontrée par des essais de titrage :

Le titrage d'une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu par une solution alcoolique de $SbCl_5$ donne avec la thymolphtaléine (P_T 10) un virage correspondant à la formation d'alcoxosel :



$$6C_2H_5ONa + SbCl_5 \rightarrow [Sb(C_2H_5O)_6]Na + 5ClNa.$$

On a ensuite un virage du rouge de méthyle (P_T4,8-5,8) correspondant à la formation de l'alcoxyde lui-même :



$$5[Sb(C_2H_5O)_6]Na + SbCl_5 \rightarrow 6Sb(OC_2H_5)_5 + 5NaCl.$$

La conclusion à tirer de ces essais est la suivante :

En ce qui concerne la préparation, il n'y a pas accord entre les résultats de ces essais et ceux de l'auteur cité.

L'éthoxyde prend naissance, mais il est accompagné de produits de décomposition, et avec la technique à notre disposition, il n'a pas été possible de l'obtenir à l'état pur, car à la distillation, même sous vide poussé, nos alcoxydes se décomposent, et d'après les produits formés identifiés, il est probable qu'on ait les réactions



$$Sb(OC_2H_5)_5 \rightarrow Sb(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OH + CH_3CHO$$

et



$$2Sb(OC_2H_5)_5 \rightarrow 2Sb(C_2H_5O)_3 + CH_3CHO + CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

L'eau ainsi libérée, conduira à l'hydrolyse de l'alcoxyde.

La décomposition a lieu vers 160-165° et est brutale.

Les essais de préparation du pentaméthoxyantimoine n'ont rien donné; ceux relatifs aux penta *n*-propyloxy- et isopropyloxyantimoine ont conduit à des résultats analogues à ceux du pentaéthoxyantimoine.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) H. MEERWEIN et TH. BERSIN, *Ann. Chem.*, 476, 1929, p. 113; H. MEERWEIN et E. GESCHKE, *J. prakt. Chem.*, 147, 1936, p. 203-210.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la pyrolyse d'alcoxydes. Cas de l'orthotitanate de cyclohexyle.* Note (*) de M. **Antonin Deluzarche**, Mme **Mathilde Brini**, MM. **Gérard Lévy** et **François Damm**, présentée par M. Marcel Delépine.

La pyrolyse de l'orthotitanate de cyclohexyle s'amorce vers 245°. La formation à côté de cyclohexanol et de cyclohexène d'un peu de cyclohexane et de cyclohexanone s'explique d'une façon satisfaisante, si l'on considère globalement les résultats, par une réaction de dismutation entre les radicaux libres formés. Cependant, le phénomène suivi en fonction du temps apparaît comme étant plus complexe.

La pyrolyse des alcoxydes a été assez peu étudiée jusqu'ici (1). La nature des radicaux libres formés et du métal ou métalloïde de l'alcoxyde conditionneront la stabilité thermique et l'évolution ultérieure des radicaux.

Dans ce travail nous nous sommes adressés à l'orthotitanate de cyclohexyle $Ti(OC_6H_{11})_4$ pour lequel les phénomènes semblaient être assez simples.

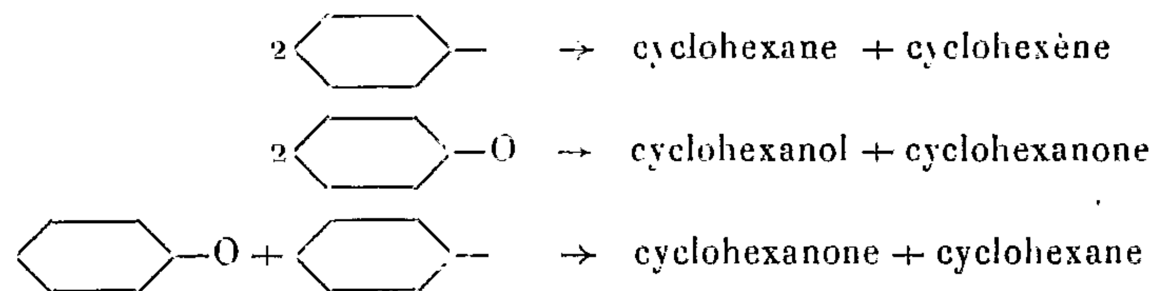
La réaction de décomposition a l'allure représentée par la courbe ci-dessous. Elle s'amorce vers 245° et une longue période d'induction la caractérise.

Les radicaux formés sont en principe les suivants :



Leur évolution peut s'effectuer par duplication ou dismutation. La formation de cyclohexène (49-50 %) et de cyclohexanol (48-49 %) montre que la réaction prépondérante est la réaction de dismutation entre ces radicaux libres.

La présence d'une faible quantité (inférieure à 1 % pour chacun) de cyclohexane et de cyclohexanone peut s'expliquer par les réactions suivantes :



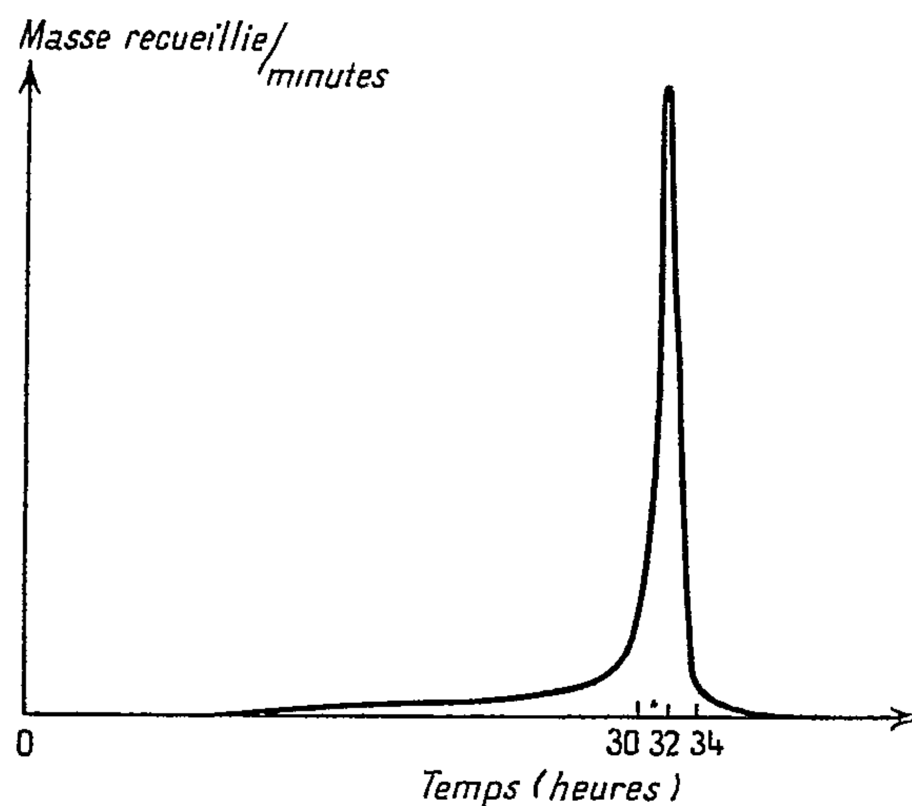
Le phénomène, satisfaisant du point de vue global, ne l'est plus cependant si l'on suit la réaction en fonction du temps. Le rapport cyclohexène/cyclohexanol, qui est de 1 globalement, n'est que de 0,25 au début de la réaction pour atteindre 3 à la fin.

Cette dernière valeur peut cependant s'expliquer par une déshydratation du cyclohexanol. Il apparaît effectivement de l'eau en fin de réaction, mais

en quantité bien inférieure à celle du cyclohexène formé. La formation d'eau peut d'ailleurs contribuer à la formation de cyclohexanol par hydrolyse de l'orthotitanate de cyclohexyle.

La présence de moins de cyclohexène que de cyclohexanol au début de la réaction n'a pas trouvé jusqu'ici d'explication satisfaisante.

La formation de moins de 2 % résidu organique pourrait s'expliquer par des réactions de duplication des radicaux libres formés, mais les réac-



tions ne sont pas simples. L'étude infrarouge montre en particulier la présence de doubles liaisons et de radicaux CH_3. La décomposition a été effectuée au bain métallique, la température est définie à un degré près, un système automatique permet de séparer les différentes fractions. Les gaz qui pourraient éventuellement se dégager sont recueillis dans une burette à gaz, la pression étant maintenue constante.

Aucun dégagement gazeux n'a d'ailleurs été observé.

Les analyses ont été effectuées par les méthodes classiques : Indice d'iode, Karl Fischer, par chromatographie en phase vapeur et spectrographie infrarouge.

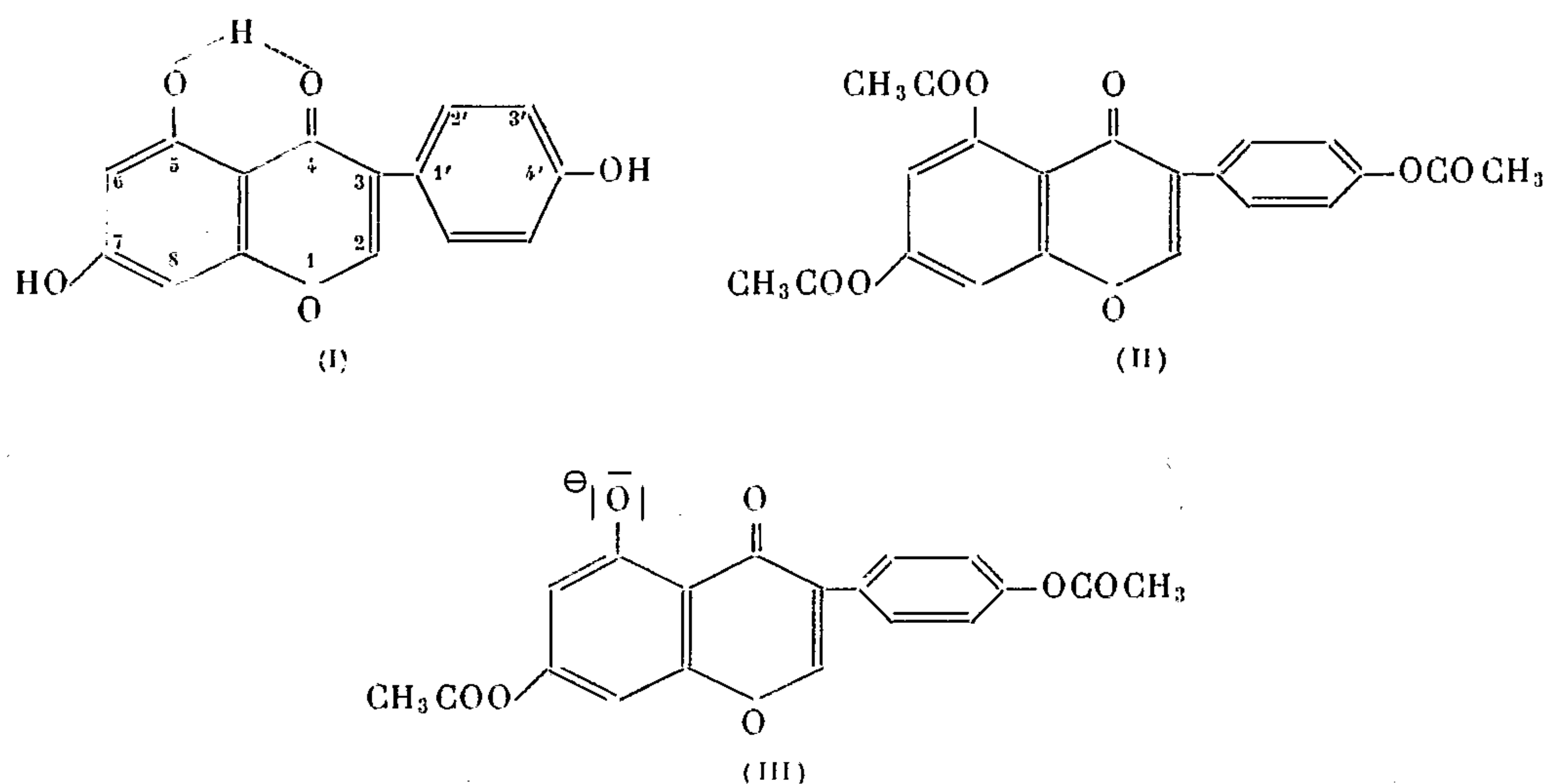
(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) MEERWEIN et GESCHKE, *J. prakt. Chem.*, 147, 1936, p. 203-210; *C. A.*, 1937, p. 654[8]; DOLZOV et VOL'NOV, *J. gen. Chem.* (*U. R. S. S.*), 1, 1931, p. 330-339; DELUZARCHE, *Thèse*, Strasbourg, 1954.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthylation sélective de la génistéine en position* 5. Note (*) de Mme **Suzanne Heitz** et M. **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de l'iodure de méthyle sur la triacétyl-4'.5.7 génistéine, dans l'acétone en présence de carbonate de potassium, permet de préparer un composé qui, après saponification, aboutit à la méthyl-5 génistéine.

Les dérivés flavoniques méthoxylés sélectivement en position 5 sont des composés très peu répandus. Un flavonol, l'azaléatine [1] et une flavanone, l'alpinétine [2] sont actuellement les seuls représentants naturels de ce groupe. Aucune isoflavone de ce type n'a été jusqu'ici isolée des végétaux. La synthèse directe de tels dérivés *in vitro* n'a pas non plus été réalisée en raison des propriétés particulières du groupement OH en 5, qui donne lieu à un pont d'hydrogène avec le carbonyle situé en 4, comme le montre la structure de la génistéine (I). En effet, cette substance (I), traitée par une molécule d'un agent de méthylation se transforme en un mélange des esters 7 et 4' méthylés correspondants, sans doute parce que les forces de liaison entre l'oxygène et l'hydrogène sont équivalentes pour ces deux positions.



L'action de deux molécules de sulfate de méthyle permet d'obtenir la 4'.7-diméthyl-génistéine. Quant au dérivé triméthylé en 4', 5, 7, on l'obtient uniquement en présence d'un grand excès de l'agent de méthylation. Récemment Jurd [3] a montré que l'action de l'iodure de méthyle sur la pentaacétyl-quercétine permet de fixer sélectivement un groupement CH_3 en position 7 de ce flavonol. Ayant eu besoin de quantités

importantes de prunétine (méthyl-7 génistéine), nous avons espéré que la généralisation de ce procédé nous permettrait peut-être d'accéder à cette isoflavone en partant de la triacétyl-génistéine. Une telle méthode semblait *a priori* d'autant plus prometteuse que la méthylation directe de la génistéine libre n'aboutit qu'à de faibles rendements (10 % environ) en prunétine.

1 g de triacétyl-génistéine (II) a donc été traité par 20 cm^3 de ICH_3 dans 70 cm^3 d'acétone et en présence de CO_3K_2, au reflux pendant 22 h. Après séparation du CO_3K_2 par filtration, et évaporation de l'acétone, le composé formé est séparé puis purifié par cristallisation dans le benzène puis dans l'alcool à 80°. F 173°. L'analyse de ce composé correspond effectivement à celle d'une monométhyldiacétyl-génistéine de formule $C_{20}H_{16}O_7$ (calculé %, C 65,21; H 4,38; trouvé %, C 65,16; H 4,22) mais dont les propriétés diffèrent à la fois de celles de la diacétyl-prunétine et de la diacétyl-biochanine (isomère méthoxylé en 4'). La désacétylation du nouveau dérivé a été réalisée par action d'un léger excès de potasse alcoolique à 2 %, pendant 30 mn au bain-marie bouillant. Après neutralisation, élimination de l'alcool et recristallisation, l'isoflavone obtenue fond à 300-305° ($C_{16}H_{12}O_5$, calculé %, C 67,6; H 4,26; trouvé %, C 67,62; H 4,41).

Comme le démontrent ces analyses, ce corps semble donc bien être une monométhyl-génistéine, mais ses propriétés sont également différentes de celles de ses deux isomères connus, comme le montre le tableau suivant :

Nature du composé.	F (°C).	Formule brute.
Diacétyl-5.7 méthyl-4' génistéine........	188-189	$C_{20}H_{16}O_7$
Méthyl-4' génistéine (biochanine A)......	215-216	$C_{16}H_{12}O_5$
Diacétyl-4'.5 méthyl-7 génistéine........	226-227	$C_{20}H_{16}O_7$
Méthyl-7 génistéine (prunétine).........	239-240	$C_{16}H_{12}O_5$

Le nouveau produit de formule $C_{16}H_{12}O_5$ doit donc être méthylé, soit sur un carbone nucléaire, soit en position 5. L'expérience a prouvé que c'est effectivement la méthyl-5 génistéine, identique à celle que King et Jurd [4] ont préparée par une autre méthode, que nous avons obtenue. En effet, ce composé a pu être transformé sous l'effet d'un grand excès de sulfate de méthyle en une triméthyl-4'.5.7 génistéine dont les propriétés avaient été décrites antérieurement [5]. Le point de fusion 164-165° correspond effectivement à celui de ce dérivé triméthylé, et ce point de fusion ne subit pas d'abaissement par mélange avec un échantillon de référence de structure connue.

Nous avons donc là une possibilité de méthylation sélective qui n'avait encore jamais été signalée. Elle s'explique probablement par la vitesse de saponification du groupement « acétoxy » en 5 qui doit être plus

grande dans le cas des isoflavones que dans celui des flavonols. La forme ionique (III) qui apparaît transitoirement doit être capable de fixer un CH_3 avant l'apparition de la liaison hydrogène. La généralisation d'un tel mode de méthylation sélective à d'autres groupes de composés naturels est actuellement à l'étude (6).

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) E. WADA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4725.
(2) Y. KIMURA, *J. Pharm. Soc. Japon*, 60, 1940, p. 151-155.
(3) L. JURD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5531-5536.
(4) F. E. KING et L. JURD, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3211-3215.
(5) H. FINNEMORE, *Pharm. J.*, 31, 1910, p. 604-607.

(6) Cette étude fait l'objet de la thèse de l'un de nous (Mme S. Heitz, travail actuellement en cours).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'intensité d'absorption infrarouge des nitriles éthyléniques.* Note (*) de M. **René Heilmann**, Mme **Jane-Marie Bonnier** et M. **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Mesure de l'intensité relative des vibrations de valence des groupes C≡N et C=C, d'une série de nitriles éthyléniques substitués; l'augmentation du nombre de radicaux alcoyles donne lieu, dans les deux cas, à un effet hyperchrome.

Cherchant à préciser l'influence de la structure sur les intensités des bandes d'absorption infrarouge, ν(C≡N) et ν(C=C), des nitriles éthyléniques, nous avons déterminé, pour une série de ces composés diversement substitués, l'intensité relative des bandes en question par rapport à une structure de référence, celle de l'acrylonitrile [1].

Nous avons calculé la transmission en faisant le rapport de la transmission apparente de la bande, pour la longueur d'onde du maximum d'absorption, à la transmission prise sur la « ligne de base » pour la même longueur d'onde.

L'absorption relative est ensuite définie, pour chaque cas, comme le rapport de la densité optique correspondante à celle de l'acrylonitrile, déterminée de la même façon.

Les mesures ont été faites en utilisant un spectrographe « Perkin-Elmer modèle 21 ». L'optique utilisée était en chlorure de sodium. La cuve avait une épaisseur de 0,5 mm. Les nitriles étaient en solution dans le tétrachlorure de carbone R. P. La concentration pour chaque composé était maintenue constante à 0,5 mole/l, de sorte que les densités optiques obtenues étaient, dans chacun des cas, comparables.

Les mesures ont été faites en utilisant une cellule à épaisseur variable, remplie de solvant, placée dans le faisceau de référence, réglée avec beaucoup de précision (la reproductibilité du réglage est de $\pm 2\mu$) de façon à compenser exactement l'absorption du solvant contenu dans la cuve de mesure. La compensation des deux cuves étant ainsi établie, le spectre du nitrile en solution est tracé de la manière habituelle, la cellule variable restant placée dans le faisceau de référence.

L'essai est répété deux fois pour chaque composé et la moyenne des deux mesures calculée.

En attribuant à l'intensité de la bande ν(C≡N) de l'acrylonitrile la valeur 1, les résultats pour les différentes structures envisagées sont mentionnés dans le tableau I.

Procédant de même pour comparer l'intensité des bandes ν(C=C), nous avons attribué encore arbitrairement à la bande ν(C=C) de l'acrylonitrile la valeur 1; les intensités relatives aux différentes structures sont indiquées dans le tableau II.

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de l'intensité de la bande $\nu(C\equiv N)$, nous avons mesuré l'intensité vraie intégrée pour le nitrile de référence et avons trouvé $E_{max} = 1,5.10^{-4}$, valeur qui est en accord avec celle que donnent Skinner et Thompson (2).

TABLEAU I.

Nitriles α.β-éthyléniques	non substitués :	$CH_2=CH-CN$...	1
	monosubstitués en α ou en β	$CH=CH-CN$... ; $CH_2=C-CN$....	1,35 ± 0,15
	disubstitués en α-β ou en β-β	$CH=C-CN$.....	1,74 ± 0,15 (forme cis)
		$-C=CH-CN$...	1,98 ± 0,15 (forme trans)
	trisubstitués en α-β-β :	$-C=C-CN$....	2,3 ± 0,15
Nitriles β.γ-éthyléniques	disubstitués..................................		0,55 ± 0,2

TABLEAU II.

Nitriles α.β-éthyléniques	non substitués.....................		1	
	monosubstitués....................		1,5	± 0,2
	disubstitués	forme cis............	0,4	± 0,2
		forme trans..........	2,14	± 0,2
	trisubstitués.......................		3,5	(± 0,2)

L'ensemble des résultats montre que la substitution sur la double liaison de radicaux alcoyles produit sur l'intensité des bandes $\nu(C\equiv N)$ et $\nu(C=C)$ (à l'exception de la structure —CH=C— de forme cis) un effet hyperchrome, effet qui est identique à celui que nous avons observé en ultraviolet (3).

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) J. M. BONNIER, *Thèse*, Grenoble, 1958.

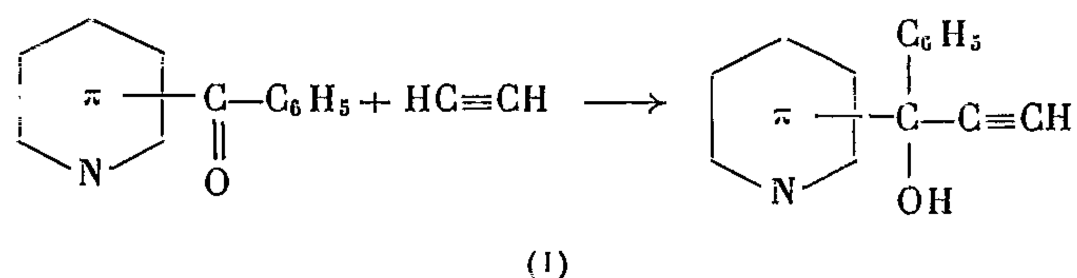
(2) SKINNER et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 487.

(3) R. HEILMANN, J. M. BONNIER et G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1787.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de carbinols acétyléniques dérivés de la pyridine par éthynylation dans l'ammoniac liquide des cétones pyridiques.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et **Claude Lafontaine**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont soumis à l'éthynylation dans l'ammoniac liquide, des pyridylcétones de types divers : les cétones juxtanucléaires (C_5H_4N)—CO—R, et les cétones en position éloignée (C_5H_4N)—$(CH_2)_4$—CO—R sont transformées en carbinols acétyléniques vrais. Les « phénacylpyridines » : (C_5H_4N)—CH_2—CO—C_6H_5 sont indifférentes à l'action de l'acétylure, du fait de leur énolisation.

Depuis la vulgarisation des procédés de synthèse des alcools acétyléniques, l'association au sein d'une même molécule d'un hydroxyle alcoolique et d'une fonction acétylénique s'est montrée fréquemment intéressante; bon nombre de carbinols acétyléniques ont été préparés dans des séries diverses, dont quelques-uns ont révélé récemment certaines propriétés thérapeutiques. Entre autres procédés d'obtention, l'éthynylation des cétones par les acétylures alcalins dans l'ammoniac liquide paraît constituer un mode d'accès avantageux à cette classe de corps. Toutefois, on remarque que les carbinols acétyléniques sont fort peu représentés dans la série de la pyridine, sans doute du fait de la relative difficulté d'accès aux cétones pyridiques génératrices. Hormis un travail de Papa et coll. ([1]) qui ont soumis à l'éthynylation les trois benzoylpyridines 1, 2 et 3, suivant la réaction (I) :



(I)

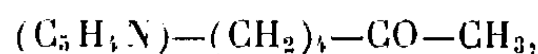
aucune mention de carbinols de ce type, à noyau pyridique, ne se rencontre, à notre connaissance, dans la bibliographie.

C'est pourquoi nous avons entrepris dans ce domaine une étude systématique mettant en jeu trois types de cétones :

a. des cétones juxtanucléaires : (C_5H_4N)—CO—R, avec $R=C_6H_5$ (benzoylpyridines 1, 2 et 3 obtenues selon une réaction de Friedel et Crafts à partir des acides pyridine-carboxyliques) et $R=C_2H_5$ (propionyl-2 pyridine obtenue par condensation du pyridyl-2 lithium avec le propionitrile);

b. des cétones « picoliques » : (C_5H_4N)—CH_2—CO—C_6H_5, c'est-à-dire les phénacylpyridines 1, 2 et 3;

c. des cétones en position éloignée du noyau pyridique :

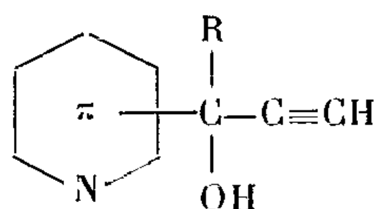


$(C_5H_4N)-(CH_2)_4-CO-CH_3$,

isomères 2 et 4, obtenues par hydratation mercurique des pyridylhexynes correspondants préparés par l'un de nous [2].

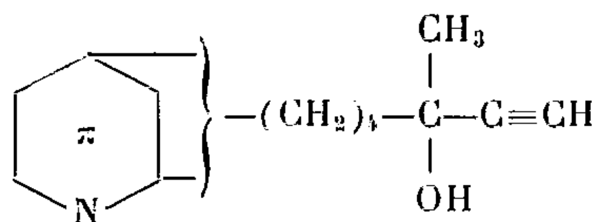
Toutes ces cétones ont été opposées dans NH_3 liquide à l'acétylure de sodium ou de lithium selon la réaction (I).

Celles du type *a* ont conduit avec des rendements convenables aux carbinols attendus :



et nous avons isolé les trois carbinols ($R=C_6H_5$) déjà préparés par Papa [1] ainsi que le (pyridyl-2)-3 pentyn-1 ol-3, $C_{10}H_{11}ON$, ($R=C_2H_5$), crist., F 47° (Rdt 70 %).

Celles du type *c*, dont le caractère de cétones aliphatiques est évident, sont l'objet d'une transformation analogue et conduisent régulièrement aux alcools :

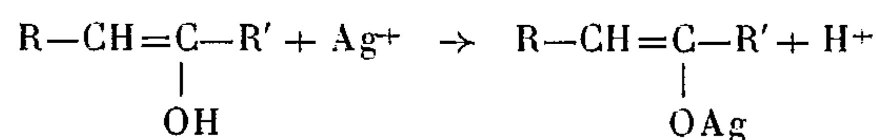


— (pyridyl-2)-7 méthyl-3 heptyn-1 ol-3, $C_{13}H_{17}ON$, huile $É_{0,6}$ 145-157° (Rdt 61 %);

— (pyridyl-4)-7 méthyl-3 heptyn-1 ol-3, $C_{13}H_{17}ON$, crist., F 89° (Rdt 71 %).

En revanche, les phénacylpyridines de type *b* ne réagissent pas avec les acétylures et sont récupérées inchangées à l'issue du traitement éthynylant.

La cause de cette singularité nous paraît résider dans leur énolisation; leur existence sous forme énolique $(C_5H_4N)-CH=C(OH)-C_6H_5$ nous paraît démontrée par le fait qu'elles fixent l'atome d'argent de $AgNO_3$ en milieu pyridique en libérant un proton décelable aux indicateurs colorés :



réaction observée aussi avec l'acétylacétone, mais non pas avec les cétones non énolisables.

Notons d'ailleurs que l'acétylacétone n'est pas elle-même susceptible d'éthynylation ([3]), à l'inverse de ce qu'on observe avec les di-cétones-α non énolisables (diacétyle).

Enfin, au moins dans le cas de la phénacyl-2 pyridine, l'énolisation est objectivée par la formation de chélates colorés avec les sels de métaux lourds (Cu^{++}, Fe^{+++}).

Les pyridylcarbinols acétyléniques correspondant aux séries *a* et *c* présentent généralement le caractère « acétylénique vrai » et sont justiciables de maintes transformations intéressantes; l'ensemble des observations faites à cette occasion sera détaillé dans un autre recueil.

(1) D. Papa, F. J. Villani et H. Ginsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4446.

(2) M. Miocque, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1959.

(3) R. B. Davis et P. Hurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3284.

(*Laboratoire de Chimie organique Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Note sur les argiles oligocènes du bassin du Puy-en-Velay (Haute-Loire).* Note de M. **Victor Gabis**, présentée par M. Jean Wyart.

Trois types d'argiles s'observent dans les dépôts lacustres oligocènes du bassin du Puy : montmorillonite, illite et kaolinite. Sur les bords du bassin, ces trois argiles sont associées; à mi-chemin du bord et du centre, on ne rencontre plus que l'illite et la kaolinite; au centre seule l'illite existe. Ces argiles ont une distribution qui peut s'expliquer par un simple triage mécanique.

Les sédiments du bassin du Puy sont d'âge oligocène. Ils sont nés en milieu lacustre, sous un climat chaud et humide, et se sont déposés sur le granite, qui forme le soubassement de tout le Velay. Ils ont été ensuite recouverts par les coulées basaltiques ou phonolitiques pliocènes.

Sur les bords du bassin, les dépôts sont constitués d'une alternance de niveaux sableux et d'argiles sableuses. Dans la fraction fine de ces sédiments (particules inférieures à 40 μ), on trouve de la montmorillonite calcique, de l'illite et de la kaolinite, associées à du quartz et des traces de feldspaths. Les teneurs moyennes de ces différents minéraux sont les suivantes : montmorillonite et illite, 50 à 55 %; kaolinite, 25 à 30 %; quartz, 15 à 25 %. La teneur en quartz et celle en kaolinite varient en proportion inverse d'un niveau à l'autre. De même, il semble, mais seule une analyse quantitative permettra de le vérifier, que plus il y a d'illite dans un sédiment et moins il y a de montmorillonite. On peut penser à une transformation de la montmorillonite en illite.

A mesure qu'on se dirige vers le centre du bassin du Puy, on voit se développer considérablement les assises argileuses. Les dépôts sableux disparaissent petit à petit et ne subsistent plus que tout à fait à la base, au contact du granite. L'analyse révèle la présence d'illite et de kaolinite associées à du quartz. La montmorillonite a disparu. Parfois on note de la calcite; elle se présente alors dans la roche sous forme de nodules ou de filonnets. Les teneurs moyennes des différents minéraux sont les suivantes : illite, 60 à 80 %; kaolinite, 10 à 30 %; quartz, jusqu'à 10 %; calcite lorsqu'elle est présente, au plus 10 %. Les teneurs en kaolinite et en quartz vont en s'abaissant, à mesure qu'on s'élève dans la série oligocène. Dans les niveaux sableux de la base, l'illite est en même proportion que la somme illite + montmorillonite des dépôts sableux périphériques. La formule structurale de ces illites est tout à fait voisine de celle des illites-montmorillonites. Elles ne diffèrent que par le potassium plus abondant dans l'illite que dans l'illite-montmorillonite, ce qui est normal. On peut donc penser qu'à ce stade de dépôt, la montmorillonite s'est entièrement transformée en illite.

Au centre du bassin, dans la partie supérieure des dépôts, on ne rencontre plus que de l'illite. Cette illite est remarquablement pure. Ni kaolinite,

ni quartz, ni calcite ne lui sont associés. A certains niveaux, toutefois, l'argile est parcourue par de fins filonnets de calcite très bien cristallisée, mais qui ne se mélangent pas à l'illite. Cette illite a aussi la même formule structurale que les illites des autres parties du bassin du Puy.

Enfin, aux environs immédiats du Puy, correspondant au centre de la cuvette oligocène, on trouve des argiles gypseuses et des calcaires représentant la phase terminale de la sédimentation lacustre du bassin du Puy.

A partir de ces données, il paraît possible d'expliquer la manière dont les différents dépôts se sont formés.

Tout d'abord, le granite du Velay subit une intense altération superficielle. Les feldspaths notamment s'altèrent en montmorillonite, illite et kaolinite. Les arènes ainsi formées sont entraînées par les eaux de ruissellement vers la dépression du Puy où un lac se développe. Les matériaux les plus grossiers se déposent les premiers. Ce sont eux qu'on trouve maintenant à la périphérie du bassin, et en plus faible quantité au fond. Puis, avec le temps, l'érosion s'amenuise progressivement. Les eaux superficielles drainent les précédents dépôts et ne transportent plus que des particules fines (argiles, quartz extrêmement fin). La kaolinite et le quartz se déposent les premiers, en même temps que l'illite. Mais à la fin, il ne reste plus qu'une fine suspension d'illite, qui décante tout doucement au fond du lac. Puis les eaux commencent à s'évaporer. Bientôt, l'eau ne subsiste plus qu'au centre de la cuvette. C'est le moment où les gypses et les calcaires précipitent, avant que ne s'assèche complètement le lac oligocène.

Ainsi, il nous semble que la simple hypothèse d'un triage mécanique suffit à rendre compte de la nature des argiles rencontrées dans les différents affleurements.

Certes, il reste encore à découvrir le mécanisme exact de formation de ces argiles à partir des feldspaths. Mais déjà, on peut retenir que la montmorillonite et l'illite d'une part, et la kaolinite d'autre part, qu'on considérait comme génétiquement distincts, peuvent prendre naissance dans les mêmes conditions.

MINÉRALOGIE. — *Détection, au moyen des rayons infrarouges, des groupements* OH *et* H_2O *dans quelques hydrocarbonates et oxalates.* Note de Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Wyart.

Les spectres infrarouges de corps hydratés, comme certains carbonates et oxalates, enregistrés dans la région de 3 μ, mettent en évidence la présence de groupements H_2O et OH plus ou moins liés, grâce à des changements de forme et de position des bandes qui les caractérisent.

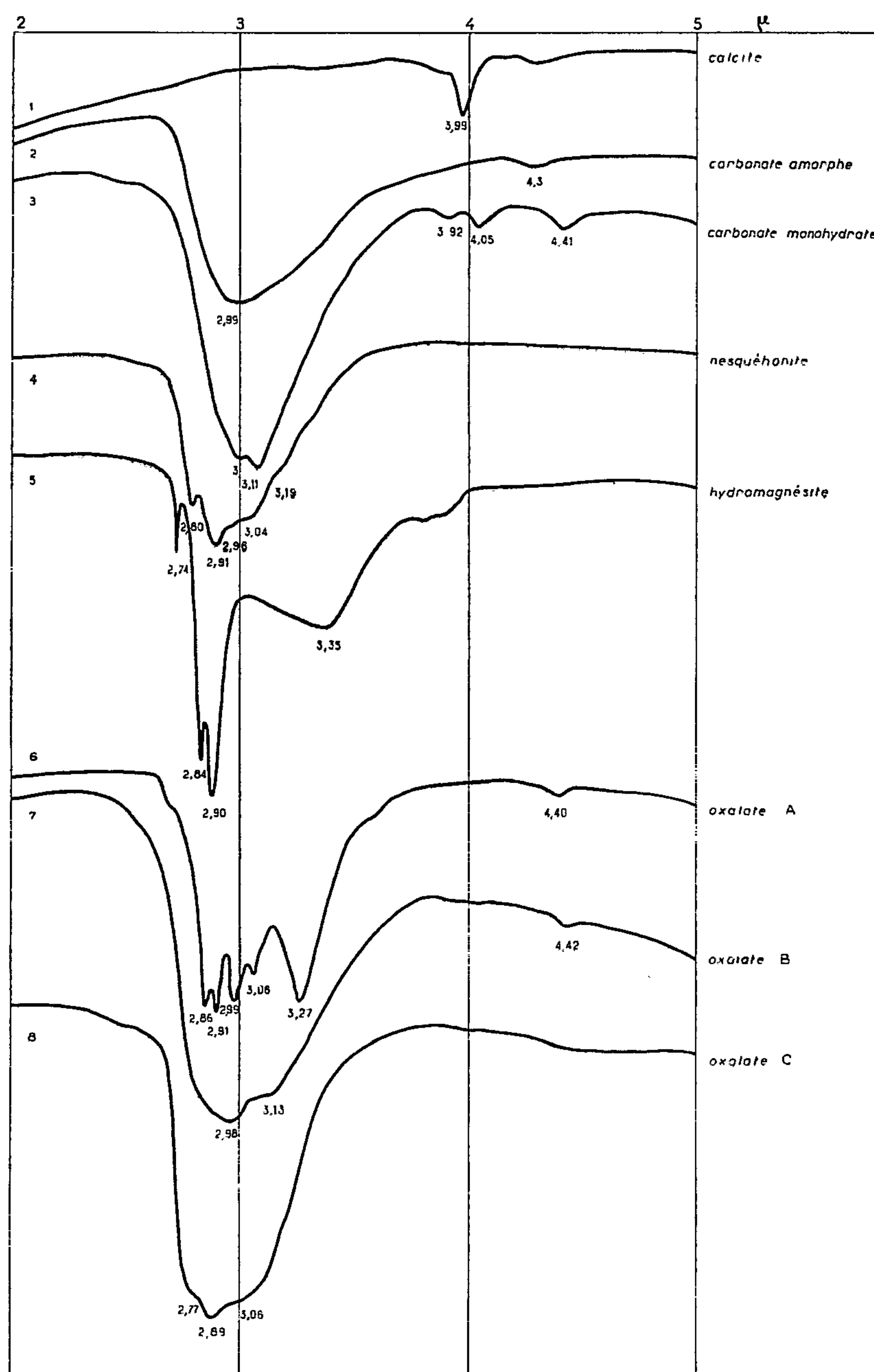
Sur une faible quantité du matériel solide à étudier réduit en poudre très fine, les spectres infrarouges peuvent indiquer rapidement quelle « sorte » d'eau contient un corps, eau libre ou eau plus ou moins liée : eau d'hygroscopicité, eau zéolitique, eau d'imbibition ou d'adsorption, eau de cristallisation, eau de constitution; ils manifestent également la présence de groupements OH, libres ou associés, dans la formule chimique. En effet, l'un des grands ensembles de bandes de l'eau, situé dans la région de 3 μ, change de forme et de position suivant les différentes possibilités de liaison. D'une façon générale, les bandes de la vapeur d'eau et les bandes OH libres sont étroites et pointues alors que les bandes H_2O et OH associés sont larges et arrondies; dans les deux séries H_2O et OH, les maximums se déplacent d'autant plus vers les grandes longueurs d'onde que le groupement lie plus intimement les molécules, et les bandes sont d'autant plus profondes que celui-ci est plus libre et les vibrations plus faciles; lorsque, par suite de modifications dans la molécule, une partie des OH deviennent libres, l'intensité de la bande pointue augmente et l'intensité de la bande associée arrondie diminue d'autant.

La vapeur d'eau atmosphérique a des bandes très étroites et très aiguës situées vers les faibles longueurs d'onde (fondamentales à 2,66 et 2,74 μ). Les composantes de la bande dite de 3 μ peuvent varier en gros de 2,5 à 3,3 μ, c'est-à-dire environ, en fréquences, de 4 000 à 3 000 cm^{-1}; le plus souvent elles sont comprises entre 2,6 et 3,1 μ. Les OH libres se situent vers 2,74 μ (3 650 cm^{-1}) — de toutes façons en deçà de 2,85 μ (3 500 cm^{-1}) — et la liaison OH associée se situe vers 2,95 μ (3 450 cm^{-1}). L'eau H_2O labile apparaît en deçà de 2,8 μ (3 580 cm^{-1}), l'eau moyennement liée de 2,7 à 3 μ (3 700 à 3 333 cm^{-1}); au-delà de 3 μ, l'eau (de cristallisation ou de constitution) est de plus en plus liée.

Voici quelques exemples concrets choisis parmi les carbonates hydratés de calcium de magnésium et les oxalates de calcium.

L'étude [1] en a été faite à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau et à prisme en fluorure de calcium; des détails complémentaires peuvent être donnés par un appareil à prisme en fluorure de lithium.

Tout d'abord, la courbe 1, à titre de comparaison, est celle d'un carbonate anhydre, la calcite : le spectre ne présente aucune bande dans la région de 3 μ.



La courbe 2 est celle du carbonate de calcium amorphe (gel calcaire) : la bande très arrondie de 2,99 μ correspond à une eau d'adsorption ou d'imbibition assez liée.

La courbe 3 est celle du carbonate de calcium monohydraté. Il y a deux bandes d'eau de cristallisation, à 3,01 et 3,11 μ, indiquant la présence d'eau moyennement liée.

La courbe 4, nesquéhonite, nous montre que dans ce corps il doit y avoir des OH (bandes pointues de 2,80 et 2,91 μ) joints à de l'eau de cristallisation moyennement liée (2,96 et 3,04 μ) et peut-être à une certaine proportion d'eau très fortement liée (bande de 3,19 μ).

La courbe 5, hydromagnésite, manifeste surtout la présence du groupement OH : bandes pointues de 2,84 et 2,90 μ; la bande fine et aiguë de 2,74 μ correspond vraisemblablement à de la vapeur d'eau; quant au groupement H_2O, il serait responsable de la bande large et arrondie culminant à 3,35 μ et sa position montre qu'il s'agirait alors d'eau extrêmement liée.

Les spectres suivants, concernant les oxalates de calcium, nous précisent que dans ces hydrates l'eau est répartie en deux groupes, l'un plus fortement lié que l'autre.

Courbe 6 : oxalate A ou monohydrate ou whewellite, monoclinique. Les bandes de 2,86 et 2,91 μ indiquent de l'eau moyennement liée (²) alors que les bandes de 2,99 et 3,06 μ correspondent à de l'eau plus fortement liée.

Courbe 7 : oxalate B obtenu par évaporation de solutions de monohydrate dans l'acide chlorhydrique, quadratique. La bande de 2,98 μ indique de l'eau moyennement liée, la bande de 3,13 μ, de l'eau extrêmement liée.

Courbe 8 : oxalate C ou weddellite, obtenu par voie aqueuse, également quadratique, très proche du précédent au point de vue structure; mais l'eau est beaucoup moins fortement liée : bande de 2,89 μ, eau presque labile; bande de 3,06 μ, eau plus liée; de plus, le spectre présente une bosse vers 2,77 μ qui indique la présence d'une faible quantité d'eau zéolitique, très labile.

Sur ces quelques exemples nous pouvons voir l'intérêt que présente l'examen des spectres infrarouges dans la région de 3 μ en ce qui concerne les hydrates et les corps contenant des groupements OH; ils nous donnent non seulement des renseignements sur les degrés de liaison de l'eau mais encore sur l'exactitude de la formule; en effet, il semble bien que les carbonates hydratés de magnésium doivent, à ce point de vue, être à revoir; certains spectres présentent manifestement des bandes correspondant à des groupements OH associés alors que la formule chimique ne les fait pas apparaître.

L'étude des corps hydratés d'origine biologique, en particulier des colloïdes, dans cette région de 3 μ, permettrait certainement de révéler des faits intéressants du même ordre.

(¹) Effectuée au Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne.

(²) Sur les spectres enregistrés au moyen d'un prisme en LiF on voit que les sommets de ces deux bandes, plus arrondis, correspondent bien à H_2O et non à des OH; de plus, la bande de l'eau apparaît dans la région de 6 μ.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'un complexe des granites intermédiaires et sa position dans l'ensemble des granitisations de l'Ouest africain.* Note de M. **Georges Rocci**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans l'Ouest africain les granitisations du socle antécambrien ont fait l'objet de nombreuses descriptions régionales. Les quelques études générales qui leur ont été consacrées portent toutes sur les provinces Sud-sahariennes (1), (2).

Dix années d'études au Sahara (3) m'ont permis de constater qu'il existe de grandes analogies entre certains granites de Mauritanie, de l'Adrar des Iforas, de l'Aïr et du Cameroun. Je pense que ces roches font partie d'un même cycle de granitisation.

1. En effet, au-dessus du système Dahomeyen qui possède ses propres granitisations, le Birrimien (Précambrien moyen) est constitué de roches métamorphiques envahies par des granites mis en place pendant les phases majeures des plissements. Ces granites sont fréquemment migmatiques, hétérogènes, riches en enclaves de roches encaissantes et accompagnés de migmatites. Les granodiorites, syntectoniques, sont bien développées, tandis que les granites potassico-sodiques, à tendance aplitique de la fin de l'orogenèse, granites « late-kinematics » de V. Marmo (4), sont beaucoup plus localisés.

2. En Mauritanie, des granites sodi-potassiques, homogènes, se sont mis en place en recoupant à la fois les structures régionales et les granites birrimiens. Ils sont postérieurs aux phases orogéniques principales et fréquemment accompagnés d'un cortège de microgranites et de rhyolites. Ils affleurent ici sur plus de 80 000 km². On les retrouve en massifs de dimensions plus modestes dans tout le Sahara méridional et jusqu'au Cameroun. Leur âge antécambrien est attesté par la présence, en Mauritanie, de terrains horizontaux infracambriens (5) qui les surmontent en discordance. Ces granites, discordants, sont post-tectoniques. Ils occupent donc un niveau structural élevé dans la croûte terrestre, nettement supérieur à celui de la plupart des granites birrimiens. Leur association avec des massifs de rhyolites et de microgranites et l'absence d'orientation de leurs minéraux en sont des preuves. Ils recoupent très franchement l'encaissant en développant, localement, un métamorphisme de contact banal.

Pétrographiquement, ils sont bien individualisés. Dans l'immense majorité des cas, ce sont des granites potassiques à structure et texture granitiques. Les faciès porphyroïdes sont assez répandus. Le quartz souvent abondant est en amas plus ou moins globuleux. Le microcline, presque toujours perthitique, est le feldspath potassique normal : l'orthose

est très rare. Il s'accompagne de plagioclase plus ou moins acide (albite à andésine) avec lequel il montre des relations de « corrosion » et de « remplacement » nettes et fréquentes. La biotite et l'amphibole ne sont jamais en grande quantité; la muscovite est rare. La fluorine est assez constante.

Chimiquement, ils sont sodi-potassiques allant du type monzonitique à l'alcalin. Les granodiorites sont fort rares; les syénites, exceptionnelles.

3. Les granitisations de l'Ouest africain se manifestent encore par un groupe éruptif, de gisement sub-volcanique, localisé à l'Est du méridien zéro. Ce sont les *granites ultimes* ([6]) ou *younger granites* ([2]). Ces roches (granites, rhyolites, syénites et parfois gabbros) appartiennent au niveau structural superficiel. Elles montrent souvent des structures annulaires très spectaculaires. Les relations avec l'encaissant sont franches, assez souvent faillées, et le métamorphisme de contact est faible ou nul. Les caractères pétrographiques sont bien tranchés : structure et texture granitiques généralement équigranulaires, rarement porphyroïdes. Le feldspath potassique est tantôt de l'orthose, tantôt du microcline perthitique, associé ou non à un plagioclase très acide. La biotite, plus ou moins décolorée, et surtout les amphiboles et pyroxènes sodiques, accompagnés par le zircon, la fluorine et la topaze, constituent les barylites les plus courants. La muscovite primaire est très rare.

Chimiquement, ils appartiennent à une série alcaline dont les termes caractéristiques, hypoalumineux, sont parfois appelés à tort hyperalcalins.

L'âge de ces granites n'est pas encore connu : d'après leur radioactivité, certains seraient postérieurs à l'Antécambrien.

Conclusion. — Je propose d'appeler *complexe des granites intermédiaires* les granites discordants de type *mauritanien* qui recoupent les granites birrimiens (*granites anciens*) et qui sont certainement antérieurs aux *granites ultimes*.

Il s'agit bien d'un complexe puisque, dans la région de Fort-Trinquet ([3]), j'ai mis en évidence une quinzaine de faciès correspondant pour la plupart à des mises en place successives. On ne peut, par conséquent, attribuer le même âge à des granites de faciès identique, distants de milliers de kilomètres. En revanche, le complexe granitique pris dans son ensemble occupe une position unique dans le temps.

Les caractères distinctifs des *granites intermédiaires* se résument ainsi : 1° Gisement discordant post-tectonique, en relation toutefois avec la structure générale de la région; 2° cortège développé de microgranites et de rhyolites, pauvreté relative du cortège filonien; 3° pétrographie de granite vrai dont le type moyen est un granite sodi-potassique à microcline.

La profondeur d'érosion des granites intermédiaires varie. Dans la pénéplaine mauritanienne, l'érosion a décapé la plupart des coupoles. Microgranites et rhyolites s'expliquent par une mise en place tardive dans des cassures bien visibles. Dans l'Adrar des Iforas, l'Aïr et le Cameroun,

aux reliefs plus vigoureux, l'érosion plus faible a conservé en partie les coupoles. Les affleurements y sont plus restreints et mieux circonscrits.

Les granitisations successives de l'Antécambrien Ouest-africain correspondent à une séquence normale, comme on en observe dans la plupart des orogenèses. Après les intenses plissements de l'Antécambrien moyen, les mouvements orogéniques ont été plus faibles, localisés et accompagnés d'un métamorphisme régional restreint. En mettant à part le cycle antérieur des granitisations dahomeyennes, les principales granitisations de l'Ouest africain s'ordonnent d'une manière logique. Pendant la phase orogénique majeure de l'Antécambrien moyen, se mettent en place des granites synorogéniques, dits « birrimiens ». La phase de détente qui suit, voit l'installation des granites post-orogéniques « intermédiaires ». Enfin, le long de grandes cassures assez localisées, montent les granites « ultimes » remobilisant une partie du matériel granitique déjà en place. On observe, en effet, tout au moins dans l'Adrar des Iforas, dans l'Aïr et au Cameroun, des massifs de granites intermédiaires à proximité d'affleurements de granites ultimes.

Cette hypothèse peut expliquer la présence au Hoggar des granites des *Taourirts* (7), de gisement analogue aux granites ultimes, mais ne possédant pas de types « hyperalcalins ». Ils représenteraient le début de la phase sub-volcanique, étendue ensuite et développée principalement en direction du Sud.

(1) L. Bodin, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, n° 12, Dakar, 1951.
(2) R. Jacobson, W. Macleod et R. Black, *Geol. Soc. London*, Mem. 1, 1958.
(3) *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, n° 21, Dakar, 1957.
(4) *Col. Geol. and Miner. Ressources*, 5, n° 4, 1955, p. 429.
(5) R. Dars et J. Sougy, in 76e *colloque C. N. R. S.*, Paris, 1958, p. 223.
(6) M. Raulais, *Comptes rendus*, 223, 1948, p. 96.
(7) M. Lelubre, *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, n° 22, 1952.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, Dakar.)

TAXINOMIE BOTANIQUE. — *Une sous-tribu malgache de Cucurbitacées nouvelle pour la Science.* Note de M[lle] **Monique Keraudren**, présentée par M. Henri Humbert.

Les Cucurbitacées, avec les remarquables variations de leur androcée, sont une des familles qui, depuis longtemps, ont le plus attiré l'attention des botanistes. Madagascar, avec sa flore si originale, aux nombreuses plantes endémiques, ne pouvait manquer d'apporter des éléments nouveaux pour résoudre les problèmes que posent l'origine et l'évolution présente de ces végétaux privilégiés. Déjà le Professeur Humbert avait signalé en 1939 la présence à Madagascar de la tribu des *Fevilleæ*, représentée par une sous-tribu nouvelle, les *Xerosicyoinæ*, Cucurbitacées primitives localisées dans le domaine du Sud, domaine qui compte tant de plantes originales, comme la famille endémique des Didiéréacées.

En étudiant le matériel indéterminé de l'herbier du Muséum, nous avons trouvé des échantillons à caractères génériques particuliers et qui entrent dans la tribu des *Fevilleæ*. Ces échantillons ont été, pour la plupart, récoltés par différents botanistes dans le domaine du Sud; font exception un échantillon récolté par Perrier de la Bâthie aux environs de Majunga, et un autre récolté par Saboureau dans le domaine du Centre, à Sendrisoa.

Nous venons donc aujourd'hui, faire connaître des végétaux qui nous paraissent non seulement constituer un genre nouveau mais même permettre de définir une sous-tribu nouvelle. Ils présentent en effet réunis plusieurs caractères très importants qui sont les uns comme les autres très rares dans toute la famille : le fruit déhiscent, l'ovaire uniloculaire, à graines horizontales, un androcée montrant à la fois deux couples de filets soudés par la base et un libre, et des anthères à une seule loge subglobuleuse, droite. Ce dernier caractère leur confère une place parmi les types primitifs de la famille, qui n'ont pas subi une évolution poussée traduite par les torsions, enroulements et adhérences des anthères.

Cogniaux est le dernier monographe qui ait étudié la famille dans son ensemble, et il a donné en 1916 (*Pflanzenreich*, IV, 275-1, p. 1, 3), ses vues sur la subordination des caractères des Cucurbitacées, vues qu'il a synthétisées dans un « système » des tribus qui apporte d'importants changements dans les classifications admises jusqu'alors. Le nombre des étamines, leur soudure, la position de la fente de déhiscence des anthères, la forme des sacs polliniques, l'orientation verticale ou horizontale des ovules et des graines restent naturellement les caractères essentiels de cette famille, mais leur importance relative est modifiée.

Les Févillées qui sont des Cucurbitacées à caractères primitifs puisque leurs anthères ne sont ni soudées en anneau horizontal, ni en colonne, ni réduites à deux ou trois (caractères de l'androcée des Mélothriées et

des Cucurbitacées pour Cogniaux), se subdivisent elles-mêmes en deux groupes comprenant plusieurs sous-tribus :

1. Les Févillées à graines pendantes : *Fevilleinæ*, *Zanoninæ*, *Xerosicyoinæ*, *Gomphogyninæ*.

2. Les Févillées à graines horizontales : *Thladianthinæ* (un seul genre *Thladiantha*, essentiellement asiatique et indonésien).

C'est auprès de ce dernier groupe que viennent se placer les plantes malgaches qui font l'objet de cette Note; cependant des caractères essentiels les en séparent : ainsi l'ovaire a deux placentas seulement et le fruit est déhiscent par une fente transversale, ce dernier caractère étant tout à fait exceptionnel dans la famille.

Dans le premier groupe (à graines pendantes) la sous-tribu des *Gomphogyninæ* présente aussi un ovaire uniloculaire et un fruit déhiscent; elle doit être considérée comme une proche parente des plantes que nous étudions ici; cependant leurs ovules très peu nombreux (2 à 3) et leurs graines à bord denticulé, complètent assez la distinction tirée de l'orientation de l'ovule et de la graine pour justifier la séparation très nette des deux groupes. Nous ajouterons comme autres différences les styles très distincts des *Gomphogyninæ*, ainsi que la forme très différente des graines. Cette sous-tribu ne comprend que des genres asiatiques et indo-malais.

Les végétaux qui font l'objet de cette Note se rapportent à deux espèces, caractérisées l'une par des feuilles à vrai dire hétéromorphes, mais toujours à lobes de largeur appréciable; l'autre, localisée dans les stations encore plus sèches, par des feuilles très finement divisées, à lobes presque filiformes.

Nous proposons donc les nouvelles unités systématiques suivantes :

Calyptrosicyoinæ M. Keraudren subtrib. nov. — Stamina 5, filamentis basi tantum jugis 2 connatis ultimo solitario, antheris unilocularibus loculis rectis. Semina horizontalia. Ovarium uniloculare placentibus 2, spurie parietalibus. Stylus unicus, stigmata distincta. Fructus mediocris transverse dehiscens, septo verticali et septis transversis spuriis divisus; semina modesta ellipsoideo-truncata basi bisulcata.

Calyptrosicyos M. Keraudren gen. nov. — Plantæ scandentes tuberculis munitæ, foliis tenuibus diverse dissectis. Flores monoici, aliis solitariis, masculis sæpissime apice pedunculi breviter spicatis; fœmineis solitariis vel 2-3-nis. Flores masculi campanulati, fauce sepalis 5 acutis et petalis 5 valvatis, laminis latis liberis muniti; staminibus 5 margine cyathi insertis, 4 in jugis 2, filamentis basi unitis, ultimo solitario libero; antheris loculo unico recto, rima laterali in longum dehiscente. Flos fœmineus apice ovarii constrictus, vulgo flore masculo minor, sed longior; sepala petalaque a fauce libera; staminodia 5, inchoata, margine cyathi inserta. Ovarium uniloculare, placentis 2 oppositis, loculo septo uno spurio ad perpendiculum diviso, quoque semine a vicinibus superiore inferioreque etiam septo spurio transverso separato. Fructus apice basique turbinatus, triente

inferiore lato perfecte dehiscente, parte inferiore late turbinato solo persistente, parte apicali conica cucullata longiore, apice perianthii reliquiis ornata, caduca, semina 5-12 emittente. Semina ovoideo-compressa basi subtruncata tegumento tenui, albumine nullo, embryone radicula robusta brevi conica, cotyledonibus carnosis, semi-ovoideis, basi sinuatis.

Calyptrosicyos Grevei M. Keraudren sp. nov. — Scandens, herbacea; foliis petiolatis, lamina ambitu triangulata, cordata vel suborbiculari usque ad palmatiloba vel palmatisecta vel trilobata; floribus femineis solitariis. Fructus 5-10 seminibus. Holotypus P. : Perrier de la Bâthie nº 12 348, Majunga; et dans le Sud jusqu'à Ambovombe.

Calyptrosicyos Perrieri M. Keraudren sp. nov. — Scandens, herbacea; foliis petiolatis, lamina segmentis angustissime dissectis, lobis linearibus, basilaribus angulo recto insertis; floribus fœmineis solitariis vel 2-3-nis. Holotypus P. : Perrier de la Bâthie, nº 19 118, près du lac Tsimanampetsotsa; espèce localisée dans le domaine du Sud.

Une étude anatomique de coupes transversales effectuées dans un entre-nœud met aussi en évidence des caractères assez particuliers. Nous distinguons une série externe de cinq faisceaux libéro-ligneux bicollatéraux et une série interne de trois faisceaux, ces derniers irrégulièrement bicollatéraux. Dans chaque faisceau, les vaisseaux du bois ne comprennent qu'un seul gros vaisseau ponctué. La présence de trois faisceaux seulement dans la série interne et celle de liber interne dans les faisceaux, viennent confirmer la position particulière de ce nouveau genre parmi les Févillées, et même dans l'ensemble de la famille.

Les *Calyptrosicyoinæ* ont donc à la fois des caractères archaïques dans la forme des étamines et dans leur position dans l'androcée des fleurs ♂, mais aussi des caractères évolués dans la réduction de l'ovaire à une seule loge et deux placentas et dans celle du cercle libéro-ligneux interne des entre-nœuds à trois faisceaux.

Nous pouvons donc dire que ce groupe a évolué sur place dans une direction très originale et qu'il constitue un nouvel exemple du caractère si particulier de la flore malgache primitive. Il s'agit sans doute encore là d'un élément qui a commencé à se différencier à une époque très ancienne, peut-être vers la fin du Secondaire. Sa distribution géographique dans le domaine du Sud, à la flore si spéciale et de caractère si archaïque, vient d'ailleurs confirmer l'hypothèse de son ancienneté.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Gentianacées. Développement de l'embryon chez le* Gentiana punctata *L.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'étude embryogénique du *Gentiana punctata* confirme l'existence, chez les Gentianacées-Gentianoïdées, de deux groupes au moins qui se différencient par des détails de leur structure aux stades embryonnaires. Une étude plus poussée de l'embryogénie des Gentianoïdées devrait permettre l'obtention de critères applicables à la classification des genres.

Les lois de l'embryogénie chez les Gentianoïdées ont été, pour la première fois, définies chez le *G. asclepiadea* L. [1] : elles sont absolument différentes de celles que R. Souèges [2] a établies pour les Ményanthoïdées qui, avec les Gentianoïdées, constituent les deux sous-familles admises aujourd'hui des Gentianacées. Des recherches ultérieures ont confirmé l'homogénéité, à ce point de vue, des Gentianoïdées d'une part [3], [4] et des Ményanthoïdées d'autre part [5]. Si l'on se base sur la classification de Gilg [6] les Gentianoïdées étudiées se rattachent toutes à la tribu des Gentianées, mais, tandis que la Gentiane est classée dans la sous-tribu des Gentianinées, les *Erythræa* et les *Chlora*, auxquels appartiennent les autres espèces, font partie des Érythréinées. Selon Gilg, ces deux groupes diffèrent surtout par leur pollen de dimensions inégales et dont l'exine peut être lisse ou diversement ornée. Ces critères, d'une valeur discutable, ne pourraient-ils pas être remplacés par ceux qu'on peut tirer des études embryogéniques ? En effet, l'*Erythræa Centaurium* Pers., le *Chlora perfoliata* L. se distinguent nettement du *G. asclepiadea* dont le suspenseur est massif et l'assise calyptrogène très développée, en outre, par leur suspenseur filamenteux et le retard apporté dans la formation de leur coiffe. Les *Gentiana* sont subdivisées par Kuszenow [6] en deux sous-genres *Eugentiana* et *Gentianella.* Ces sous-genres comprennent à leur tour un certain nombre de sections. Le *G. asclepiadea* est un *Eugentiana* de la section *Pneumonanthe.* Peut-être les Gentianes qui font partie d'autres sections ne présentent-elles pas, avec les Érythréinées, des différences aussi remarquables dans leur embryogenèse. C'est pourquoi j'ai suivi pas à pas le développement de l'embryon chez une nouvelle espèce, le *G. punctata* L., qui appartient à la section *Cœlanthe* du sous-genre *Eugentiana.*

Le développement de l'embryon chez le *G. punctata* se rattache, dans la seconde période de la classification embryogénique de R. Souèges [7], au mégarchétype V dans la série C′ et la sous-série A′. Les figures 1 à 4 permettent d'assister à l'établissement de la tétrade première de la catégorie C_1, les figures 6 à 7, à celui de la tétrade seconde, linéaire également. Des proembryons octocellulaires à deux étages superposés de deux quadrants sont figurés en 10, 11 et 12. A la quatrième génération, les pro-

embryons comportent un nombre variable de cellules (*fig.* 14 à 17) : très souvent une accélération des divisions cellulaires se produit au niveau de l'étage *m*, compensée par un ralentissement des segmentations en *ci* : c'est ainsi qu'on obtient parfois des embryons hexadécacellulaires où l'étage *m* comporte six cellules déjà, tandis que deux seulement représentent l'étage *ci* (*fig.* 15). Les octants supérieurs fournissent la partie cotylée *s. lato*. A partir des octants inférieurs s'édifie l'axe hypocotylé,

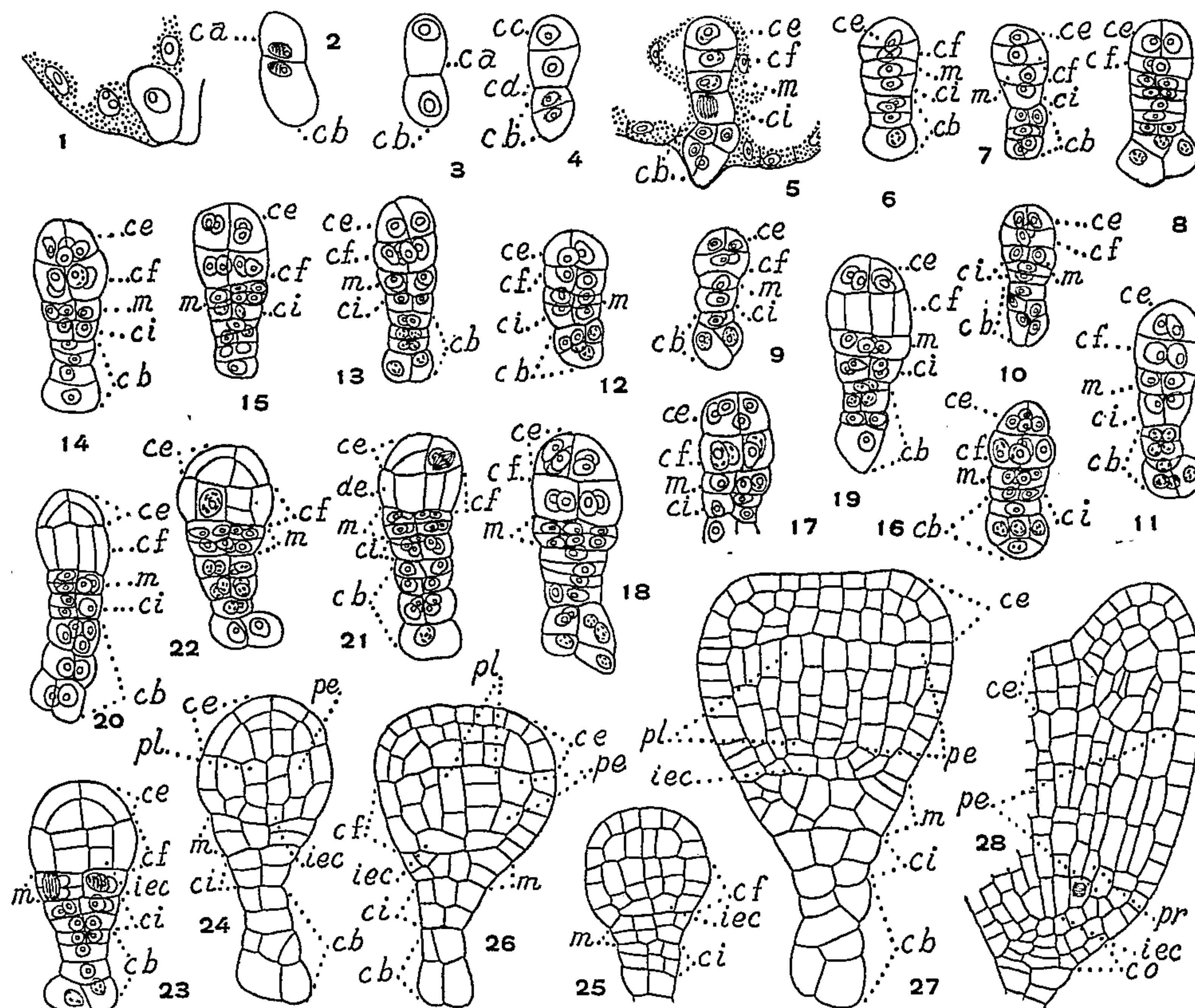


Fig. 1 à 28. — *Gentiana punctata* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *ce* et *cf*, cellules-filles de *cc* ou les deux éléments supérieurs de la tétrade seconde; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd* ou les deux éléments inférieurs de la tétrade seconde; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pr*, péricycle; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G × 370; 300 pour la figure 28).

y compris les initiales de l'écorce radiculaire. La coiffe provient, pour ses parties moyennes, de l'étage *m*, sous-jacent aux octants, par ses parties latérales, du dermatogène radiculaire dont les éléments se cloisonnent tangentiellement (*fig.* 24, 28). Le suspenseur provient en partie de la cellule inférieure *ci* de la tétrade seconde, en partie de *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire. Quand, au niveau de cet organe, les étages sont bien délimités, ils comptent habituellement quatre éléments circumaxiaux chacun. Pour nous résumer, tout se passe de façon semblable chez le *G. punctata* et chez le *G. asclepiadea*. Dans les deux espèces on

retrouve un suspenseur massif formé d'étages souvent quadricellulaires, une différenciation rapide et un remarquable développement de l'assise calyptrogène, une division précoce de *ci*, l'identification aux stades embryonnaires du péricycle dans l'axe hypocotylé. Enfin, au niveau de la *partie cotylée, autour de l'axe proembryonnaire, les cellules circumaxiales prennent rapidement des cloisons transversales*, si bien que les initiales de la tige épicotylée sont déjà réparties en deux étages superposés dans l'embryon subadulte.

Chez les *Chlora* et les *Erythræa*, le suspenseur comporte seulement des étages unicellulaires ou bicellulaires; la cellule *ci* ne se divise jamais; la cellule *m* qui est à l'origine de la coiffe donne au plus quatre cellules circumaxiales aux stades embryonnaires. Le péricycle n'est pas identifiable au niveau de l'hypocotyle. Sous le dermatogène, enfin, il n'existe qu'un étage d'initiales de la tige épicotylée, ce qui fait apparaître avec les Gentianes encore une différence en supplément de celles qui avaient été signalées au cours des travaux précédents.

On peut espérer maintenant pouvoir appliquer un jour, à la classification des Gentianoïdées des critères embryogéniques dont la précision serait plus grande peut-être que ceux que Gilg a invoqués en s'adressant à la morphologie du pollen.

(*) Séance du 15 juin 1959.
(1) P. Crété, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 768.
(2) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 488.
(3) P. Crété, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1448.
(4) P. Crété, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1825.
(5) P. Crété, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3110.
(6) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 4, no 2, 1895, p. 50.
(7) *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., partie spéciale : *deuxième période du système*, Hartmann, Paris, 1951.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence ou l'absence de la cytochrome-oxydase dans les chloroplastes isolés.* Note (*) de M. **Yaroslav de Kouchkovsky**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'existence et la localisation de la cytochrome-oxydase sont étudiées dans des fractions subcellulaires de feuilles. Aucune activité de cette enzyme, qui existe cependant dans les organes utilisés, n'a pu être décelée manométriquement dans les chloroplastes.

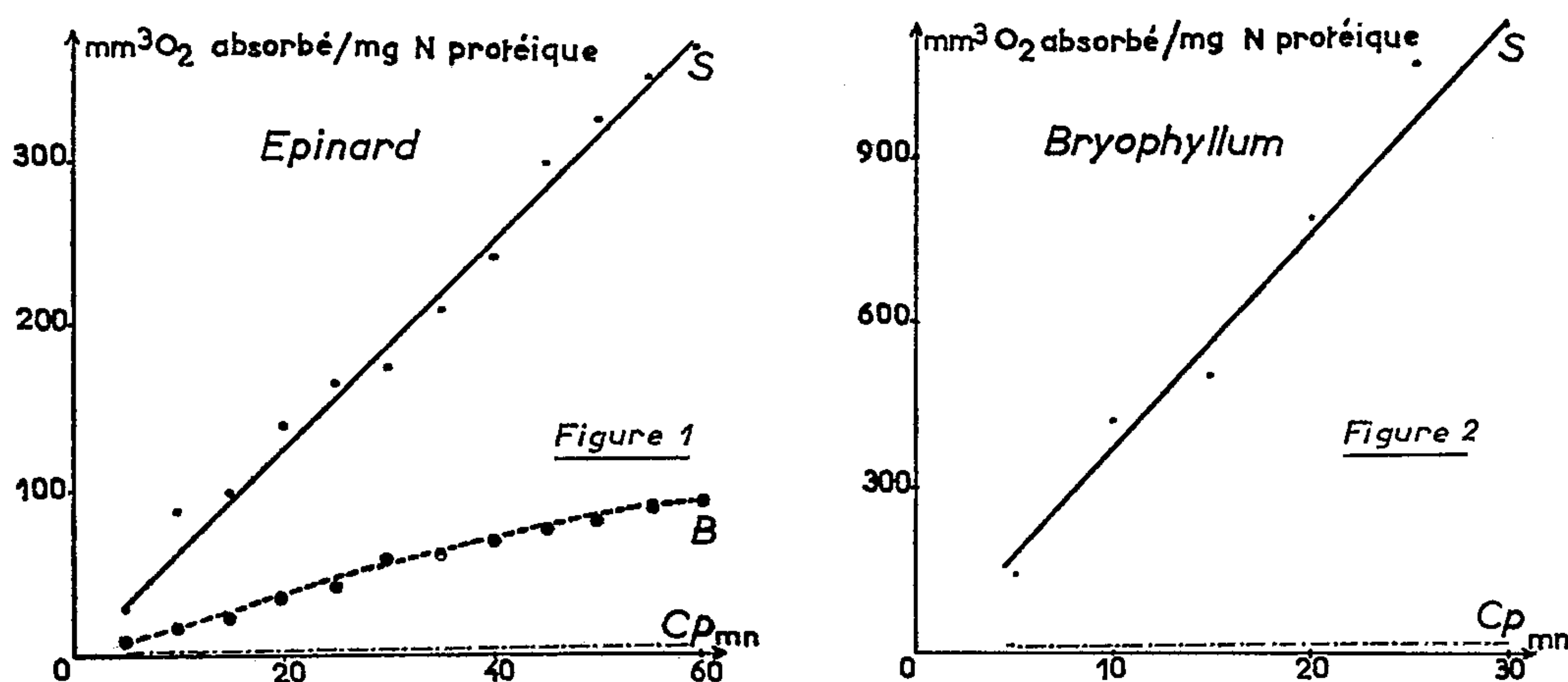
Si l'existence de la cytochrome-oxydase a été maintes fois signalées dans les feuilles, sa répartition intracellulaire est l'objet de nombreuses controverses ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Il pouvait être intéressant, à l'aide de techniques actuelles sélectives, d'aborder le problème de la localisation de cette enzyme dans les chloroplastes afin d'étudier son rôle possible dans les phénomènes d'oxydoréduction qui s'y déroulent.

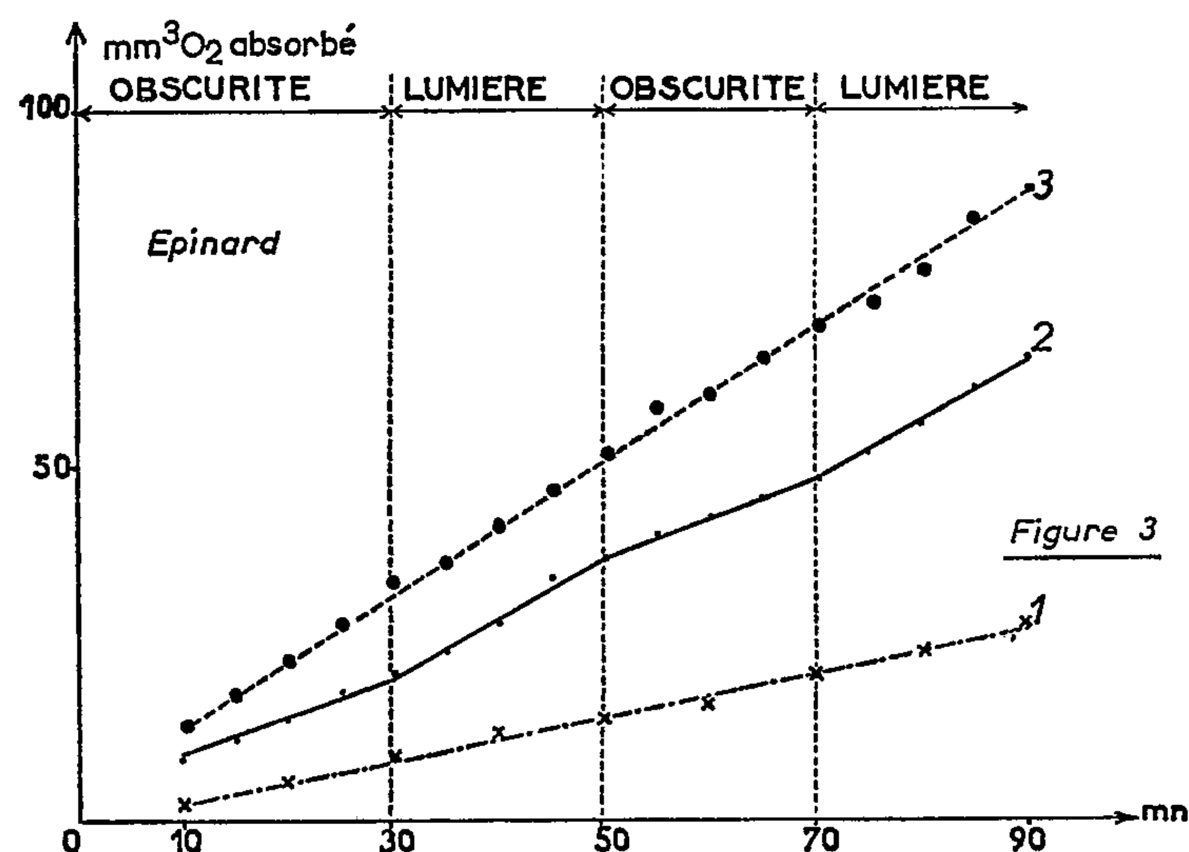
La méthode utilisée pour séparer les chloroplastes est inspirée de celle d'Arnon et coll. ([5]). 50 g de feuilles fraîches d'Épinard ou de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger (Crassulacées) sont homogénéisés dans un mélangeur-broyeur en présence d'une quantité de tampon égale en volume; le jus résultant est filtré sur gaze et coton. On obtient ainsi environ 100 ml d'extrait total ou broyat B. Les milieux d'extraction sont : NaCl 0,30 M tamponné par $KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ 0,05 M pH 7 pour l'Épinard; 2-hydroxyméthyl-2 aminopropane-1,3 diol (tampon « Tris ») 0,1 M + saccharose 0,4 M pH 9 pour le *Bryophyllum* (afin d'amener le pH vacuolaire, très acide, de 3 à 7). Le broyat B est centrifugé avec une accélération de 100 ou 200 *g* pendant 1 à 2 mn. Seuls les deux premiers tiers du surnageant ainsi obtenu sont recueillis (par siphonage sous vide modéré) et sont centrifugés à 1000 *g* pendant 5 mn (*Bryophyllum*) ou 7 mn (Épinard) pour donner un sédiment de chloroplastes. Le nouveau surnageant est conservé et forme la fraction S. Les chloroplastes sont ensuite lavés deux ou trois fois dans la solution tampon correspondant à l'espèce considérée ([6]) et à chaque fois sédimentés par centrifugation à 1000 *g* pendant 5 ou 7 mn. Les différents surnageants ainsi que les couches supérieures et inférieures du culot sont éliminés afin d'éviter la contamination des chloroplastes. Ceux-ci sont finalement mis en suspension dans quelques centimètres cubes du milieu de lavage et donnent la fraction Cp. Le rendement d'extraction, calculé d'après les teneurs en chlorophylle, est d'environ 15 %. Toutes ces opérations sont poursuivies à une température voisine de + 4° C. La centrifugation différentielle tient compte du matériel traité, en particulier de la taille et de la densité des chloroplastes. Ces derniers sont toujours observés au microscope afin de vérifier leur aspect. Il est à noter que si la fraction S de l'Épinard renferme des chloroplastes brisés, celle du *Bryophyllum* en est parfaitement exempte. La chlorophylle est

dosée suivant les indications d'Arnon ([7]). L'azote protéique est déterminé colorimétriquement au Nessler, après précipitation par l'acide trichloracétique à 10 % et minéralisation. Le broyat B, les chloroplastes Cp et le surnageant S représentent les préparations enzymatiques. L'ascorbate

Activité cytochrome-oxydasique de diverses fractions subcellulaires de feuilles.

Les activités sont déterminées en soustrayant les nombres obtenus avec le témoin (enzyme + réducteur seul) de ceux obtenus avec le système complet (enzyme + réducteur + cyt. C). Elles sont exprimées en millimètres cubes d'O_2 absorbé par milligramme de N protéique (*fig.* 1 et 2) ou par 2 ml d'extrait (*fig.* 3).





B, broyat total; Cp, chloroplastes; S, surnageant.

Fig. 1. — Par fiole : $2,5.10^{-5}$ M de PPD; $2,5.10^{-7}$ M de cyt. C; 155 µg de chlorophylle. N protéique : 245 µg (B); 48 µg (Cp); 57 µg (S).

Fig. 2. — Par fiole : $2,5.10^{-5}$ M d'asc.; $2,5.10^{-7}$ M de cyt. C; 164 µg de chlorophylle (Cp). N protéique : 48 µg (Cp); 7 µg (S).

Fig. 3. — Par fiole : $2,5.10^{-5}$ M de PPD; $2,5.10^{-7}$ M de cyt. C; broyat (B) : 168 µg de chlorophylle, 205 µg de N protéique.

1. B + PPD; atmosphère 80 % CO + 20 % O_2 (témoin).
2. B + PPD + cyt. C; atmosphère 80 % CO + 20 % O_2.
3. B + PPD + cyt. C; atmosphère 80 % N_2 + 20 % O_2.

de sodium (asc.) ou la *p*-phénylènediamine (PPD), réducteurs du cytochrome C (cyt. C) et enfin celui-ci représentent les substrats. Les mesures sont effectuées à pH 7 selon les méthodes manométriques classiques dans un appareil de Warburg à 25° C.

Quelques résultats sont exposés ici sous forme graphique.

Les figures 1 et 2 traduisent clairement la localisation extrachloroplastique de l'enzyme. Toutefois, afin d'attribuer sans ambiguïté la responsabilité de l'exaltation d'absorption d'oxygène à l'action de la cytochrome-oxydase, cette dernière est inhibée par du CO et la levée de cette inhibition à la lumière est vérifiée (*fig.* 3). La courbe 2 de cette figure met en évidence le parallélisme des segments à la lumière, d'une part, à l'obscurité, d'autre part, et la restauration presque complète de l'activité à l'illumination.

La présence de phénoloxydase (Épinard et *Bryophyllum*), de catalase (*Bryophyllum*) et l'absence d'acide ascorbique-oxydase (Épinard) ont été également vérifiées dans les chloroplastes des espèces étudiées, indiquées entre parenthèses.

En conclusion, si l'activité d'une cytochrome-oxydase est confirmée dans les feuilles vertes, elle n'a pu être décelée dans les chloroplastes isolés. Très probablement l'enzyme est essentiellement localisée dans les mitochondries.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) N. M. SISSAKIAN, *Advances in Enzymol.*, 20, 1958, p. 201-236.
(2) A. J. ROSENBERG et G. DUCET, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1674.
(3) A. T. JAGENDROF et S. G. WILDMAN, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 270-279.
(4) J. H. MAC CLENDON, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 260-266.
(5) D. I. ARNON, M. B. ALLEN et F. R. WHATLEY, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 449-461.
(6) Pour le *Bryophyllum* ce tampon est toutefois également à pH 7.
(7) D. I. ARNON, *Plant Physiol.*, 24, 1949, p. 1-15.

(*Laboratoire de Photosynthèse, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la gibberelline sur la dormance de la vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note de MM. MAX RIVES et ROGER POUGET, présentée par M. Roger Gautheret.

La gibberelline prolonge la dormance de la vigne. Des pulvérisations effectuées pendant la phase de croissance provoquent l'année suivante un retard du débourrement des bourgeons portés par les rameaux traités. Des applications faites pendant le repos végétatif déterminent le même phénomène. Cette action inhibitrice pourrait être utilisée en vue de retarder le départ de la végétation dans les « situations gélives ».

Des pulvérisations de solutions de gibberelline à 10, 50 et 100 mg/l ont été faites les 6 et 9 mai 1958 après le départ de la végétation sur des ceps des cépages Chasselas et Folle Blanche. Nous avons signalé leur action

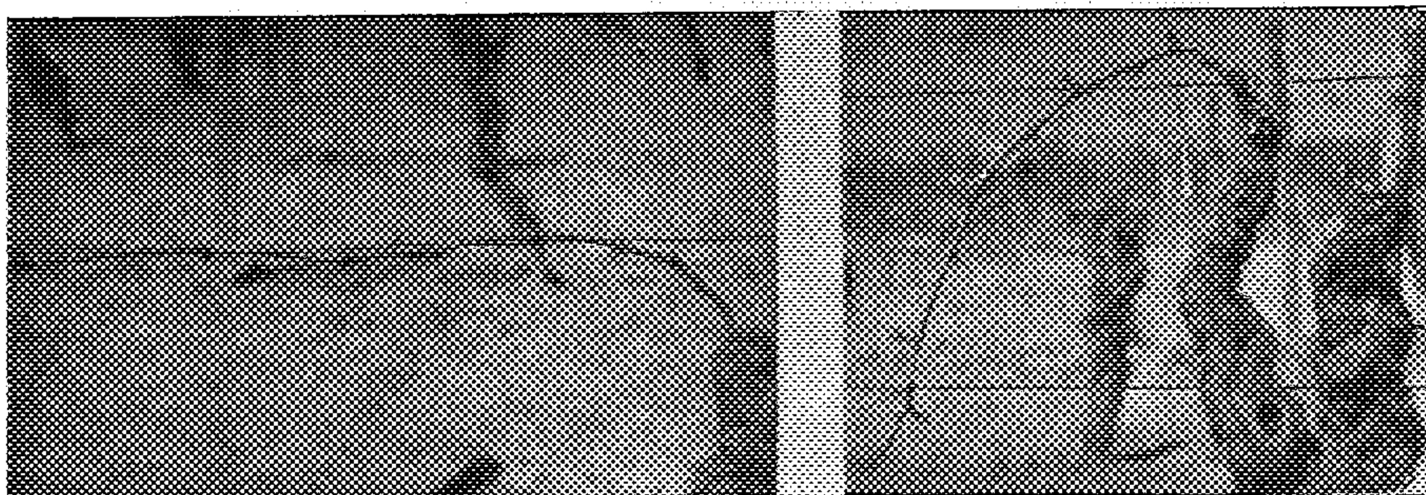


Fig. 1. — Débourrement d'un cep traité le 6 mai 1958 par pulvérisation d'une solution de gibberelline à 100 mg/l (*à gauche*). Les pousses sont à peine visibles alors qu'elles sont nettement développées sur le cep témoin (*à droite*). Cépage chasselas photographié le 2 avril 1959.

intéressante sur la compacité des grappes ([1]). En plus de l'allongement des rameaux et de la charpente des grappes, ce traitement amenait, aux doses les plus élevées une *accélération* du cycle de végétation : jaunissement et chute prématurée des feuilles, maturation des baies plus précoces. En 1959 un *retard* du débourrement a été observé sur ces mêmes souches en l'absence de tout autre traitement. Il est de 2 à 3 jours pour les souches traitées à 10 mg/l, 15 à 20 jours pour celles traitées à 100 mg/l (*fig.* 1). Chez ces dernières le débourrement est très irrégulier et très étalé dans le temps; le bourgeon latent principal, qui ne se développe pas dans tous les cas, est souvent remplacé par un bourgeon secondaire. Les inflorescences sont moins nombreuses et plus petites. Le 23 avril 1959 on a mesuré les longueurs de pousses moyennes suivantes : témoin : 9,5 cm; 10 mg/l : 7,3 cm; 50 mg/l : 7,1 cm; 100 mg/l : 2,2 cm.

Des pulvérisations effectuées en février 1959 sur des plantes en place, encore en dormance, n'ont donné aucun résultat. Mais des solutions introduites à la même époque par la section du rameau ont occasionné un retard important (*fig.* 2). Elles n'ont toutefois pas provoqué ensuite l'allongement des axes.

Nous avons traité également par trempage dans des solutions de gibberelline des boutures « à un bourgeon », prélevées sur des plantes en place, (cépage Merlau). Ces boutures ont ensuite été plantées et observées suivant la technique déjà décrite [2]. Le tableau donne les « durées de débourrement à 50 % des bourgeons » (DD 50).



Fig. 2. — Retard induit par l'injection le 5 mars 1959 de 10 ml d'une solution de gibberelline à 100 mg/l (*à droite*). On remarque un développement des rameaux moindre que dans le cas du témoin non traité (*à gauche*). Cépage Merlau photographié le 21 mai 1959.

L'immersion dans les solutions de gibberelline a retardé le débourrement dans tous les cas. Ce retard est d'autant plus marqué que le prélèvement est plus précoce : l'inhibition provoquée diminue donc en même temps que l'intensité de la dormance. Une durée de trempage de 24 h semble suffire pour atteindre l'effet maximal.

Date du prélèvement.	Durée de trempage (h).	Concentration (mg/l).	DD 50 (en jours).
12 novembre 1958	48	100	171
	24	100	177
	24	0	61
5 mars 1959	24	100	23
	24	10	16
	24	0	11
20 mars 1959	24	100	19
	24	10	13
	24	0	2

Le mécanisme de ces retards, qui peuvent s'observer plus d'un an après le traitement, peut provenir d'un effet indirect sur le métabolisme, en accord avec l'opinion suivant laquelle la gibberelline disparaît rapidement dans les plantes traitées [3], la répétition de faibles doses étant plus efficace qu'une seule dose forte. Cela n'explique pourtant pas les retards analogues pro-

voqués soit par une application sur les feuilles peu avant la fin de végétation ([4]), soit par nos traitements sur plantes ou sur boutures faits immédiatement avant le débourrement.

Il semble que la gibberelline ait deux effets distincts suivant l'état de la végétation au moment de l'application : le traitement pendant la période de croissance active provoque, en plus d'un allongement des axes et d'une accélération du rythme de développement, une prolongation de la dormance des bourgeons portés par les rameaux traités; l'administration de gibberelline pendant la période de repos végétatif détermine une prolongation de la dormance par retard du débourrement sans avoir d'effet sur la croissance ultérieure.

Si ces effets sur l'allongement des organes déjà en voie de croissance sont identiques à ceux qu'on observe dans la plupart des cas, la gibberelline a sur le cycle de végétation de la vigne une action opposée à celle qu'elle exerce sur la majorité des autres plantes ligneuses. Brian ([5]) a observé un prolongement de la végétation (chute des feuilles retardée) chez six des sept espèces ligneuses qu'il a étudiées, en particulier chez une Vitacée *Parthenocissus tricuspidata* (Planch.); chez une seule espèce, *Taxodium distichum* (Rich.), il a noté une accélération du rythme végétatif.

Cet effet d'inhibition de la gibberelline sur le débourrement permet d'envisager son emploi pour retarder le départ de la végétation dans les vignobles où des gelées printanières sont à redouter.

([1]) R. Pouget et M. Rives, *C. R. Acad. Agric.*, séance du 15 avril 1959.
([2]) R. Pouget et M. Rives, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3664.
([3]) Plant Protection L. T. D., *Gibberellic acid*, Fernhurst, 1958.
([4]) R. J. Weaver, *Nature*, 183, 1959, p. 1198-1199.
([5]) P. W. Brian, J. H. P. Petty et P. T. Richmond, *Nature*, 183, 1959, p. 58-59.

(*Station de Recherches viticoles,
Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest, I. N. R. A.,
Pont de la Maye, Gironde.*)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la prolifération* in vitro *de tissus prélevés sur des tubercules de topinambour ayant subi l'action des rayons* X. Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'irradiation de tubercules de topinambour par les rayons X provoque des altérations latentes de leurs cellules, altérations qui s'expriment ultérieurement si l'on utilise leurs tissus pour réaliser des cultures *in vitro*.

On sait que l'irradiation de graines, de bulbes ou de tubercules par les rayons X provoque une diminution de leur vitalité, ce qui s'exprime ultérieurement par un ralentissement de leur germination. [Gunckel et Sparrow (1)]. Il nous a paru intéressant de rechercher si cette diminution de la vitalité d'organes en repos végétatif pouvait aussi se traduire par un ralentissement de la prolifération de leurs tissus lorsque ceux-ci étaient ultérieurement cultivés *in vitro*.

Ce travail a été réalisé de la manière suivante : des tubercules de topinambour en repos hivernal furent soumis au rayonnement d'un tube à rayons X de 180 kV de tension et de 10 mA d'intensité, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm. La distance à la source étant de 50 cm, l'intensité du rayonnement était de 50 r/mn. Les doses utilisées s'échelonnaient entre 10 et 2 000 r. Aussitôt après l'irradiation, des fragments de tubercules traités et de tubercules témoins furent ensemencés sur des milieux nutritifs dont certains contenaient 10^{-7} d'acide indole-acétique tandis que d'autres étaient dépourvus de substance stimulante. Les cultures furent conservées

Tableau I.

Action des rayons X *sur la prolifération des tissus de topinambour* in vitro.

Des tubercules en repos hivernal ont été traités par diverses doses de rayons X; aussitôt après l'irradiation, des fragments de ces tubercules ont été ensemencés sur un milieu renfermant ou non de l'acide indole-acétique. Les valeurs contenues dans ce tableau représentent les accroissements obtenus au bout de 30 jours de culture : chaque valeur correspond à une moyenne calculée en milligrammes sur 10 explantats.

Nature du milieu nutritif.	Doses de rayons X(r).							
	0.	10.	25.	50.	110.	500.	1 000.	2 000.
	Accroissement de poids frais.							
Témoin.........	61	239	259	184	117	173	87	16
+ Acide indole-acétique 10^{-7}...	1 189	990	1 306	940	896	885	903	776
	Accroissement de poids sec.							
Témoin.........	14,64	52,58	64,75	44,16	28,08	41,52	35,23	4
+ Acide indole-acétique 10^{-7}...	222,13	158,40	195,90	122,20	143,36	159,20	144,48	100,88

pendant un mois et nous avons alors déterminé les accroissements de poids frais et de poids sec des explantats. Les résultats de cette expérience sont réunis dans le tableau I.

L'examen de celui-ci permet de constater que les faibles doses de rayons X ont exalté le pouvoir d'accroissement des tissus, surtout lorsque le milieu ne contenait pas de substance stimulante. Les fortes doses de rayons X ont au contraire affaibli l'activité des tissus.

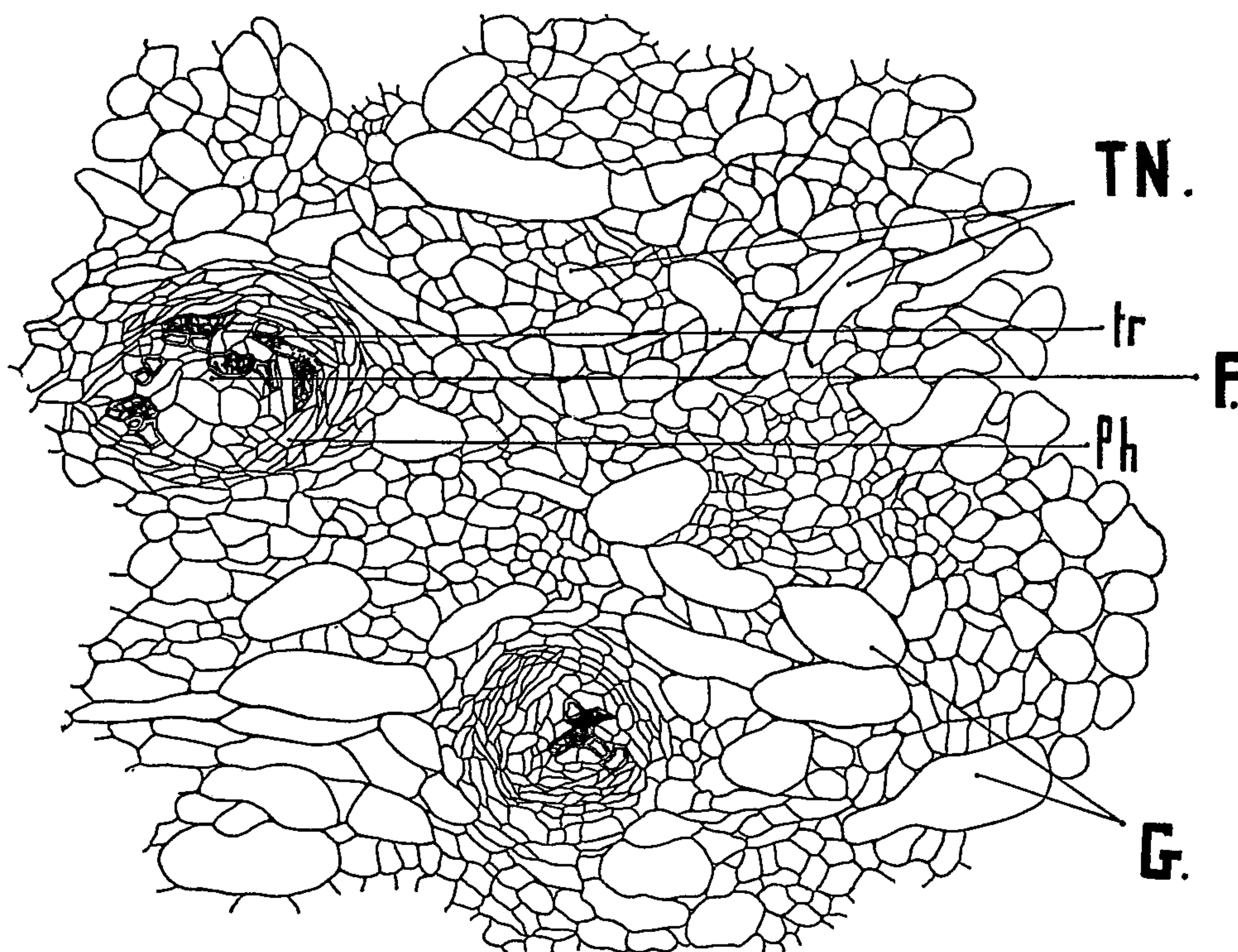


Fig. 1. — Coupe pratiquée dans le cal produit par un fragment de tissu provenant d'un tubercule de topinambour ayant été irradié à la dose de 2 000 r.
Il s'est formé des faisceaux cribro-vasculaires (F) constitués par un massif de trachéides (tr.), qu'entoure un anneau de phloème (ph.). Dans le tissu néoformé (TN) on distingue nettement des cellules géantes (G) à noyaux polyvalents (voir *fig.* 2).

Des observations histologiques réalisées sur des explantats placés dans un milieu dépourvu de substance stimulante ont établi que l'accroissement consécutif à l'action de faibles doses de rayons X était dû seulement à l'hypertrophie des cellules et non à leur prolifération.

Ce résultat doit être rapproché du fait observé par de nombreux auteurs que des graines ayant subi l'action de faibles doses de rayons X donnent naissance à des plantes particulièrement exubérantes ([2]).

Quant aux fortes doses de l'ordre de 2 000 r, elles ont provoqué, dans nos expériences, une déviation des phénomènes d'histogenèse dus à l'action de l'acide indole-acétique. On sait ([3]) que des fragments de xylème de topinambour cultivés dans un milieu contenant 10^{-7} d'acide indole-acétique

produisent à leur surface un cambium diffus au sein duquel se différencient des faisceaux cribro-vasculaires disposés sur une seule couche et orientés d'une manière telle que leur région libérienne soit tournée vers l'extérieur et leur région ligneuse vers l'intérieur.

Dans le cas d'explantats provenant de tubercules ayant subi l'action d'une dose de rayons X de l'ordre de 2 000 r, nous avons observé une structure différente : il se formait bien un cal contenant des formations cribro-vasculaires, mais celles-ci étaient à l'état de nodules (*fig.* 1); la masse fondamentale du cal renfermait en outre des cellules géantes pourvues de noyaux multivalents, lobés ou même multiples qui résultaient de divisions aberrantes (*fig.* 2).

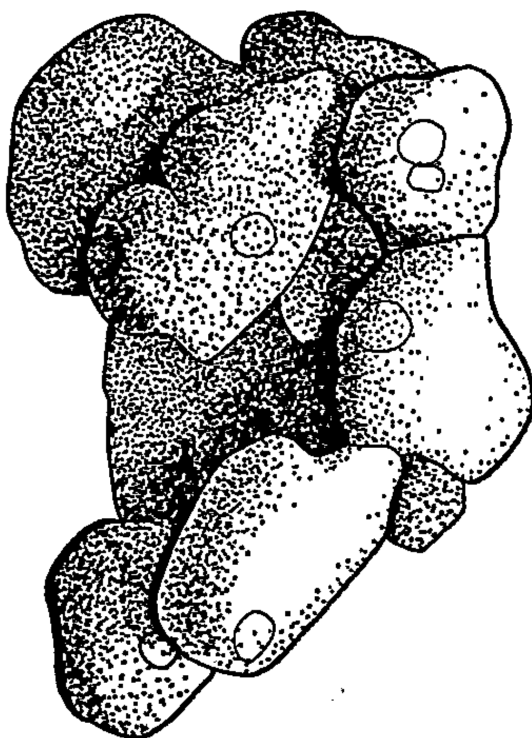


Fig. 2. — Noyau lobé dans une cellule géante de culture de tissus de topinambour. Cette culture avait été obtenue à partir d'un tubercule ayant subi l'action des rayons X.

Les rayons X ont donc agi sur le tubercule de topinambour en provoquant des altérations qui s'exprimèrent au moment de la culture des tissus par le fait que les processus de prolifération cellulaire et d'histogenèse provoqués par l'auxine devenaient aberrants.

La culture a donc révélé des anomalies latentes provoquées par les rayons X. Ces anomalies ne se sont naturellement pas manifestées dans le cas des tissus maintenus en survie sur un milieu dépourvu d'auxine et dont la taille des cellules s'était simplement accrue.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) J. E. Gunckel et A. H. Sparrow, *Brookhaven Symposia in Biology*, nº 6, 1953, p. 253 à 273.

(2) C. A. Shull et Mitchell, *Plant Physiology*, 8, 1933, p. 287 à 296; D. J. Wort, *Plant Physiology*, 16, 1941, p. 373 à 383; H. J. Kersten, H. L. Miller et G. F. Smith, *Plant Physiology*, 18, 1943, p. 8 à 18.

(3) R. J. Gautheret, *Revue générale de Botanique*, 60, 1953, p. 129.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la genèse des acides organiques dans la vigne.* Note (*) de M. **Gilles Ribereau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude des transformations chimiques de la baie de raisin au cours de la maturation, renouvelée pendant près de quinze années, sur des cépages et des vignobles différents, observés dans leurs conditions naturelles, a permis à E. Peynaud (1) d'établir des relations importantes entre ces conditions et la composition des raisins, notamment en acides organiques, d'étudier des phénomènes essentiels comme la combustion respiratoire de ces acides, enfin d'établir des règles pratiques permettant de prévoir le moment optimum de la récolte. Cependant, l'enchevêtrement des facteurs naturels et la complexité des phénomènes ne permettent pas toujours d'établir des relations précises, ni de proposer des interprétations quant aux lieux d'élaboration des acides organiques. Le but des expériences que nous avons poursuivies en 1957 et en 1958 était de séparer, autant qu'il est possible, ces divers facteurs, notamment l'humidité, l'insolation, la température. Une telle expérimentation, modifiant les conditions climatiques naturelles, n'avait pas encore été tentée.

Les expériences ont été réalisées dans un vignoble de Merlot et de Cabernet séparé, situé sur un plateau homogène planté en 1952, dont les ceps n'étaient pas encore trop sensiblement diversifiés par les variations inévitables se répercutant et s'amplifiant d'année en année. Les parcelles d'expérience, bien séparées les unes des autres, comportaient dix ceps et disposaient chacune d'une parcelle témoin semblable et voisine. Les écarts de composition entre les parcelles témoins ne dépassaient pas quelques pour-cent et en tout cas les chiffres du tableau supérieurs à 5 % peuvent être considérés comme significatifs. A partir de la véraison certaines parcelles étaient abritées au moment de chaque pluie à l'aide de films de polyéthylène disposés en forme de toiture, dont les eaux étaient évacuées à l'extérieur. D'autres parcelles étaient arrosées toutes les semaines par irrigation. D'autres étaient abritées du soleil à l'aide de claies de bambous. Au moment de la maturité, le prélèvement des raisins et les analyses du jus, portant sur les sucres, les acides tartrique, malique, citrique, phosphorique, les cations ammonium, potassium et les cations combinés aux acides organiques, étaient effectués suivant les méthodes de Peynaud. La composition du jus, à laquelle est liée la composition du vin qui en résulte, intéresse l'œnologie. A partir de cette composition, compte tenu du poids des baies, on calcule le taux des constituants dans la baie et ce sont ces chiffres qui permettent de suivre les phénomènes chimiques et physiologiques intéressant la présente Note (tableau).

On remarque que dans les deux années les deux actions inverses, diminution ou augmentation du taux de l'humidité du sol, apportent à la maturation un retard important (exprimé par un écart d'acidité de 20 % en moyenne), très supérieur aux écarts trouvés entre deux parcelles témoins. Il semble que l'acidité minimale corresponde à une certaine humidité moyenne, et comme si cette condition optimale s'était trouvée réalisée

dans les témoins. Mais il est possible que soit intervenue la modification de température du sol par les arrosages. Quel qu'en soit le mécanisme, il s'agit bien d'une intervention agissant au niveau des racines. D'ailleurs les sucres, dont la synthèse se fait essentiellement dans les parties aériennes, gardent dans les lots arrosés des taux semblables à ceux des témoins (taux rapportés à la baie).

Variations des taux des sucres et des acides du raisin dans 1 000 *baies, par rapport aux témoins.*
(En pourcentages.)

	I. Ceps arrosés.		II. Ceps abrités de la pluie.		III. Ceps abrités du soleil.	
	Merlot.	Cabernet.	Merlot.	Cabernet.	Merlot.	Cabernet.
Année 1957.						
Sucres	−2	−2	−3	+2	-	−20
Acidité de titration	+15	+30	+28	+22	-	+9
Acide tartrique	+18	+4	+21	+9	-	+2
» malique	+6	+40	+12	+26	-	+26
Année 1958.						
Sucres	-	−1	+4	-	−30	−48
Acidité de titration	-	+10	+28	-	+34	+5
Acide tartrique	-	−3	+22	-	+2	−12
» malique	-	+16	+59	-	+81	+9

Interprétations théoriques. — Une intervention sur le fonctionnement des racines (I et II) a fortement accru la concentration des acides organiques dans la baie. En considérant en outre la présence déjà connue d'acide malique dans les racines des végétaux et nos propres conclusions sur la formation d'acide malique dans la vigne (peut-être à partir de l'acide citrique), on peut admettre que ces suppléments d'acides organiques, liés à une action directe sur les parties souterraines, proviennent des racines.

D'une façon plus précise, dans le cas du Cabernet cet important accroissement porte presque uniquement sur l'acide malique, ce qui est directement en accord avec les interprétations précédentes.

Au contraire dans le cas du Merlot il porte sur l'acide tartrique presque uniquement (1957) ou pour une grande part (1958). Comme il est difficile d'admettre une différence dans le comportement des racines des deux cépages, d'autant plus qu'ils étaient greffés sur le même porte-greffe, il faut admettre que dans le Merlot, par une réaction propre à ce cépage, l'acide malique formé dans les racines peut dans les parties aériennes être transformé pour une grande part en acide tartrique (Schéma).

Cet apport de la racine s'ajouterait aux acides élaborés dans les feuilles, soit par synthèse, soit par décomposition incomplète des sucres; nous avons montré que ce processus est la source essentielle de l'acide tartrique [1].

Dans le cas des ceps abrités du soleil (III), comme il était évidemment prévu, le taux de sucres a fortement diminué et l'acidité a plus ou moins fortement augmenté par rapport aux ceps témoins; mais notre expérience précise que cette augmentation a porté uniquement sur l'acide malique. Si l'on considère que la protection contre le rayonnement solaire diminue, dans les feuilles et dans les baies, en même temps l'intensité des processus de synthèse et des processus de combustion, l'augmentation du taux d'acide malique signifie que sa formation est indépendante de la

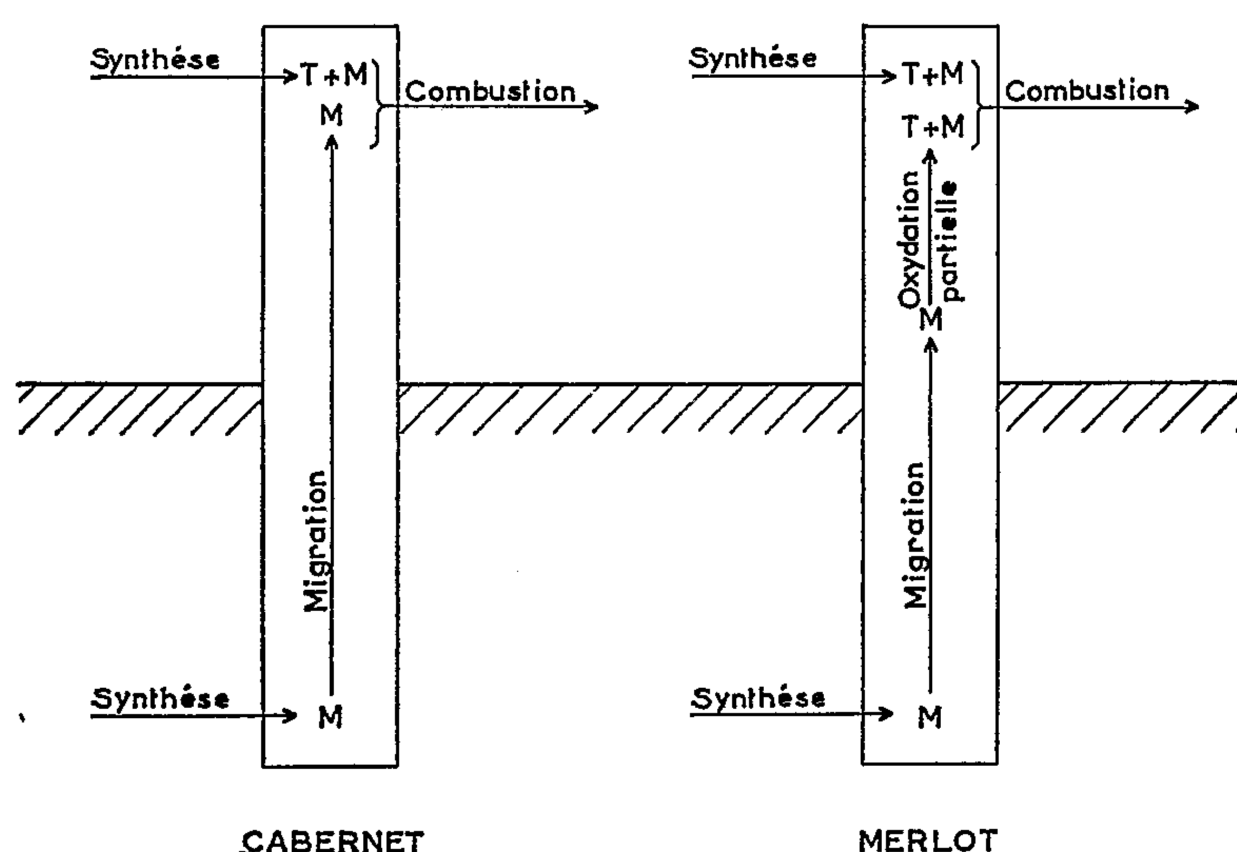


Schéma de la genèse des acides malique (M) et tartrique (T) dans un cep de vigne.

lumière et de la température, ou du moins en dépend beaucoup moins que sa combustion, ce qui est bien en accord avec l'hypothèse d'une formation de cet acide ailleurs que dans les parties aériennes. Le raisonnement inverse est applicable à l'acide tartrique, ce qui est bien en accord avec l'hypothèse de sa formation dans les parties aériennes; dans un cas son taux a même diminué à l'abri de la lumière solaire, ce qui signifie que sa formation peut être encore plus freinée que sa combustion.

En résumé, on peut admettre que la biochimie de la vigne comporte une synthèse de l'acide malique dans les racines, suivie dans les feuilles de la transformation en acide tartrique d'une fraction plus ou moins importante suivant les cépages.

(*) Séance du 15 juin 1959.

([1]) G. Ribereau-Gayon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3481.

(*Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Recherches craniologiques en Savoie.* Note de Mme **Ginette Billy**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude d'une importante série crânienne permet de confirmer les résultats d'une enquête effectuée récemment sur la population de la Savoie. Elle montre que le savoyard s'intègre parfaitement dans le stock alpin et présente, en particulier, une identité frappante avec la population voisine du Valais.

La première étude valable sur la craniologie de la Savoie, due à Hovelacque en 1877 (1), portait sur l'examen de 70 crânes environ. E. Pittard (2) compléta ces données par l'analyse d'une série comprenant 165 sujets des deux sexes. Nos observations ont porté sur 206 crânes (105 masculins, 91 féminins et 10 adolescents) des XVIIIe et XIXe siècles provenant de diverses localités de la Savoie et de la Haute-Savoie. Les mensurations, plus complètes que celles des auteurs précédents, ont été prises selon la technique de Martin. Les données statistiques qui ont été calculées à partir d'elles permettront ultérieurement d'utiles comparaisons. Les principales valeurs sont indiquées dans le tableau suivant :

	Hommes.				Femmes.			
	N.	M.	σ.	V.	N.	M.	σ.	V.
Capacité cr.	60	1555	94,45	6,1	51	1373	97,50	7,1
Module cr.	93	153,4	4,36	2,8	79	148,0	4,15	2,8
Long. max.	106	178,9	6,96	3,9	88	171,1	6,02	3,5
» Na-Ba.	93	100,5	4,55	4,5	76	96,5	4,24	4,4
» trou occip.	88	36,6	2,38	6,5	75	35,1	2,23	6,3
Larg. max.	103	149,3	5,91	3,9	91	144,8	5,86	4,0
» Fr. min.	100	99,5	5,01	5,0	87	96,5	4,33	4,5
» Fr. max.	101	124,6	6,16	4,9	88	120,9	5,18	4,3
» Biauric.	96	128,7	5,54	4,3	73	124,2	4,32	3,5
» trou occip.	87	31,0	1,95	6,3	75	30,1	1,94	6,4
Haut. Ba-Br.	94	133,6	5,43	4,1	79	128,6	5,01	3,9
» calotte.	70	103,9	5,31	5,1	56	98,1	4,45	4,5
Pér. horiz.	96	523,1	15,61	3,0	82	502,5	14,85	2,9
» transv.	94	331,5	12,51	3,8	75	320,7	11,74	3,7
» sagitt.	96	368,7	13,44	3,6	78	356,0	13,23	3,7
Arc frontal.	101	129,9	6,82	5,2	86	126,5	6,87	5,4
» pariétal.	104	125,0	7,62	6,1	90	119,0	7,85	6,6
» occipital.	100	115,6	7,37	6,4	82	112,2	6,77	6,0
Corde frt.	101	113,5	5,40	4,7	86	110,0	6,38	5,8
» par.	104	111,2	6,15	5,5	90	106,4	5,93	5,6
» occip.	100	96,1	6,01	6,2	82	94,0	4,95	5,3
Angle du frontal.	70	50,6	2,83	5,6	57	50,1	3,15	6,2
» de Schwalbe.	70	60,2	3,28	5,4	56	60,3	2,86	4,7

	Hommes.				Femmes.			
	N.	M.	σ.	V.	N.	M.	σ.	V.
Larg. bizyg	79	136,3	5,26	3,9	72	127,5	4,56	3,6
» orbit	75	43,0	1,73	4,0	68	41,3	1,46	3,5
» nasale	78	24,9	1,88	7,5	74	24,1	1,65	6,8
» palatine	73	39,7	2,52	6,3	64	37,9	2,22	5,8
Haut. fac. sup	78	71,0	4,11	5,8	73	65,6	4,54	6,9
» orbit	76	33,8	1,75	5,2	67	33,3	1,88	5,6
» nasale	78	52,6	3,24	6,1	74	49,1	3,25	6,6
Long. palatine	72	44,5	2,91	6,5	62	42,5	2,47	5,8
Indices :								
Ind. crânien	104	83,5	4,11	4,9	89	84,8	3,76	4,4
» haut-long	94	75,0	3,52	4,7	81	75,2	3,51	4,7
» haut-larg	93	89,6	4,24	4,7	81	88,8	4,07	4,6
» calotte	71	60,4	3,56	5,9	56	60,1	3,29	5,5
» fr. pariét	100	66,7	3,00	4,5	87	66,7	2,86	4,3
» fr. trans	100	80,0	3,52	4,4	85	80,1	2,70	3,4
» trou occip	87	84,5	5,50	6,5	74	85,3	5,63	6,6
Ind. fac. sup	78	52,1	3,18	6,1	70	51,4	3,37	6,5
» orbitraire	75	78,8	3,72	4,7	66	80,9	4,09	5,0
» nasal	78	47,4	4,13	8,7	73	49,1	4,36	8,9
» palatin	72	89,2	7,45	8,3	61	90,3	6,20	6,9

Le crâne céphalique, outre sa forte capacité, est caractérisé surtout par une brachycrânie très prononcée. En effet, le contingent brachy-, hyperbrachy- et ultrabrachycrâne représente 81 et 88 % respectivement des sujets masculins et féminins. L'hypsicrânie est la plus fréquente : 50 % des hommes et 54,4 % des femmes ont un crâne haut par rapport à la longueur; mais ce crâne est en même temps bas par rapport à la largeur et 75 % des sujets sont tapinocrânes. Ces pourcentages élevés suffisent à montrer l'homogénéité de notre série savoyarde.

Le front, vertical et bombé chez 95 % des sujets, est fortement divergent. Bien que celui-ci soit large en valeur absolue, la moitié des individus cependant sont sténométopes, indiquant ainsi un fort développement transversal du crâne. La part respective que prennent les trois os de la voûte crânienne à la constitution de celle-ci est constante, et le rapport des segments sagittaux se traduit par l'expression : F(35,2 %) > P(33,5%)>O (31,3 %).

Le profil crânien décrit une courbe à convexité régulière, mais relativement courte dans son sens antéro-postérieur. Au-dessus de la saillie glabellaire, modérément développée, une légère dépression transversale marque le début du front qui s'élève en un arc régulier jusqu'au bregma. La courbe est sensiblement horizontale dans la région du vertex, puis se termine par une chute rapide de l'occiput se traduisant, dans certains cas, par une franche planoccipitalie. La cambrure sous-iniaque est forte-

ment marquée et le trou occipital très incliné vers l'avant. En *norma superior*, le contour est sphénoïdal et montre une tendance accusée vers les formes élargies et globuleuses, à bosses pariétales très développées. Un renflement accentué des parois latérales confère enfin au crâne savoyard l'aspect arrondi caractéristique de la forme dite en « bombe ».

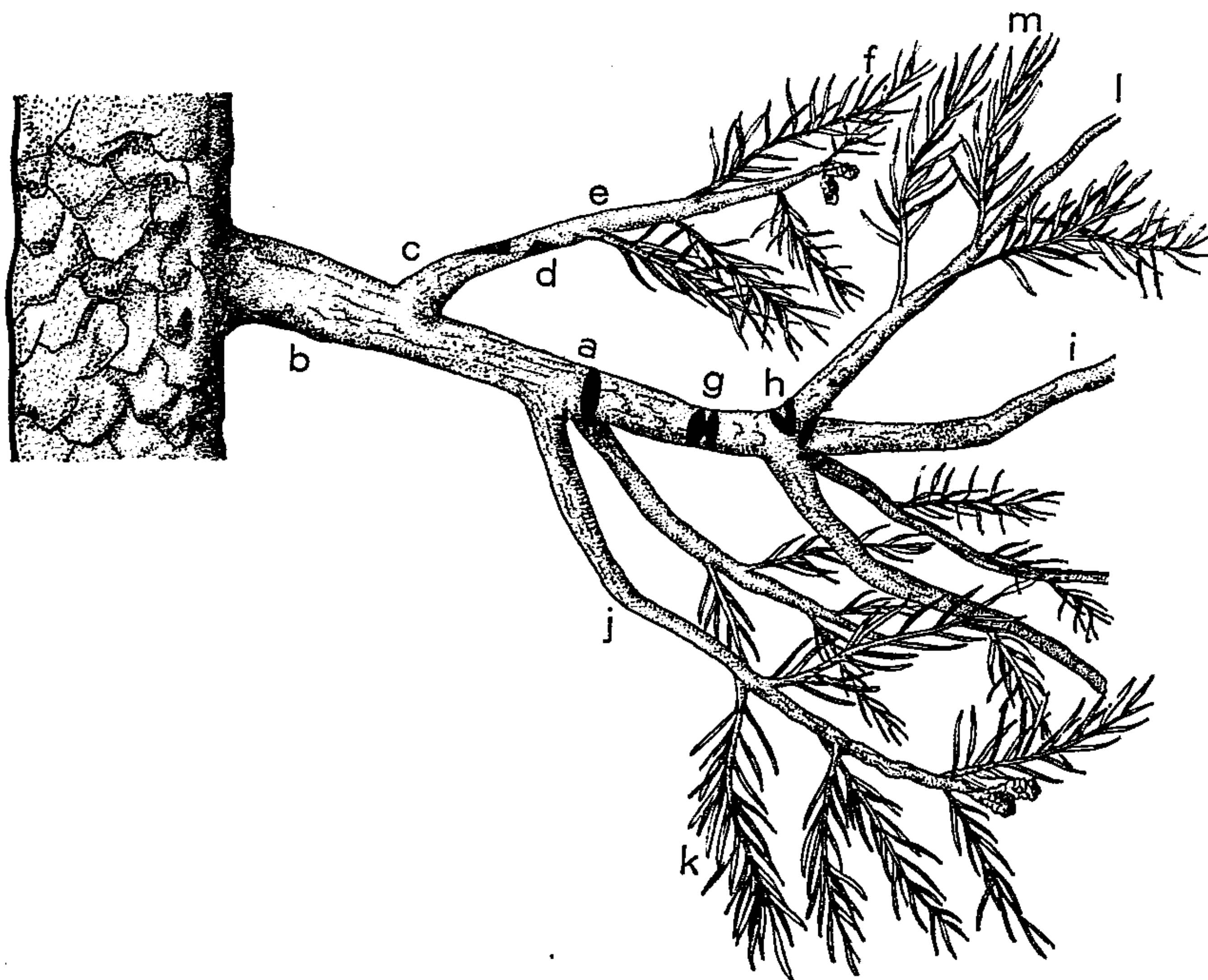
Le massif facial est large mais son développement transversal est relativement moindre que celui du crâne; aussi la cryptozygie est-elle de règle chez le savoyard. La répartition des sujets est manifestement orientée vers l'euryénie, bien que les indices faciaux classent chacun des sexes dans la catégorie mésène (50 %). L'orthognathisme facial est général dans la série. Le nez est lepthorhinien ou mésorhinien tandis que les orbites sont grandes et de forme arrondie. Enfin, le palais est large et court avec une arcade dentaire de forme parabolique.

En résumé, le crâne savoyard est petit, globuleux et sphénoïdal, à contours réguliers et à forte capacité crânienne. Il constitue un type harmonique à brachycrânie prononcée associant une calotte crânienne large, courte et haute, à une face de tendance euryène à profil orthognathe. Les orbites sont mésoconques et peu inclinées vers l'extérieur. Le nez est mésorhinien à forte tendance leptorhinienne et le palais brachystaphylin. Les caractéristiques crâniennes du Savoyard ainsi définies confirment les résultats que nous avons obtenus précédemment pour la population actuelle de la Savoie ([3]).

(1) *Rev. d'Anthr.*, 1877, p. 226-252.
(2) *Le Globe*, Soc. Géog. de Genève, 1900; *Ibid.*, *Rev. Anthr.*, 1937, p. 261-291.
(3) G. BILLY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3110.

ENTOMOLOGIE. — *Recherches sur le déséquilibre physiologique des branches de Conifères attaquées par les Coléoptères Scolytidæ.* Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une précédente Communication [1], nous avons montré que l'attaque d'un Conifère par les *Scolytidæ* est étroitement liée aux variations de sa pression osmotique, et nous avons précisé qu'un simple traumatisme est susceptible de provoquer un déséquilibre physiologique qui fait d'un arbre un milieu propice à l'installation des insectes.



Nous sommes maintenant en mesure de compléter ces indications très générales par une analyse approfondie des variations de la pression osmotique dans les branches de Conifères attaquées par des espèces spécifiques.

A cet effet, nous avons suivi la progression de *Cryphalus piceæ* Ratz. sur une branche principale d'*Abies pectinata* et vérifié nos observations sur une branche secondaire non attaquée mais blessée expérimentalement en chicane.

Nous avons ainsi constaté que les modifications de la pression osmotique sont beaucoup plus marquées dans les aiguilles que dans l'écorce, phénomène qui n'avait jamais encore été signalé jusqu'ici.

D'autre part, des réactions locales différentes nous ont conduit à distinguer sur une même branche, en fonction de leur localisation respective

par rapport à l'emplacement de l'attaque, les différentes zones indiquées sur le schéma.

Si l'attaque se produit par exemple dans la zone *a*, *g*, *h*, la partie *b* conserve toute sa vitalité et sa pression osmotique normale; il en est de même pour toutes les branches (*j* et *c*) et pour toutes les aiguilles (*f* et *k*) situées avant la zone attaquée. De *a* jusqu'en *i*, *l* et *m*, on note au contraire, dans l'écorce comme dans les aiguilles, une sensible augmentation de la pression osmotique, due à une concentration du suc cellulaire. Loin de traduire une parfaite santé, cette augmentation constitue en réalité une manifestation certaine d'un déséquilibre physiologique à ses débuts; elle annonce la fanaison, c'est-à-dire la mort progressive de la branche *i*, tandis que la branche *j* et les aiguilles *k* gardent encore les propriétés caractéristiques d'un arbre sain.

Ultérieurement, la pression osmotique anormalement élevée détermine au-delà de la zone attaquée une très forte absorption d'eau qui rend les cellules turgescentes et réduit alors considérablement leur pression osmotique.

Quelques nombres permettent d'apprécier rapidement l'importance des variations de pression osmotique dans les différentes zones :

Écorce.	*b* et *j*	9,7	atm
	a, *g* et *h*	12	»
	i et *l*	2	»
Aiguilles.	*f*	27	atm
	k	22 à 23	»
	m (aiguilles jaunes)	30 à 32	»

Ces modifications sont bien liées aux dégâts causés par les insectes, puisqu'en pratiquant sur une branche saine une blessure en chicane (*d* sur le schéma), nous obtenons des résultats identiques.

En définitive, l'installation de *Cryphalus piceæ* Ratz. sur les branches d'un Conifère modifie considérablement la pression osmotique de l'écorce dont les cellules deviennent incapables d'assurer les échanges physiologiques; il en va de même pour les aiguilles dont le jaunissement progressif se poursuit jusqu'à complète fanaison. De ce fait, les insectes mettent indirectement obstacle aux processus normaux de l'assimilation, dont la disparition entraîne la mort de la branche. En s'étendant, les dégâts autorisent l'installation secondaire d'autres *Scolytides* sur le tronc et provoquent finalement le dépérissement de l'arbre depuis la cîme jusqu'à la base du tronc.

Signalons pour terminer que les altérations de la pression osmotique, donc les perturbations physiologiques qu'elles impliquent, sont d'autant plus rapides et plus graves que l'attaque est plus étendue et plus ancienne. C'est ainsi que l'évolution des insectes peut être décomposée en deux

phases essentielles qui correspondent chacune à un stade de déséquilibre nettement défini :

installation et ponte : premières atteintes;

développement larvaire et nutrition : déséquilibre irréversible.

A partir de ce stade, la chute brutale de la pression osmotique, conséquence d'une absorption d'eau tout à fait anormale, traduit une profonde modification cellulaire qui transforme l'écorce en une masse spongieuse, indice certain de la mort de l'arbre.

(*) Séance du 15 juin 1959.
(1) C. CHARARAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1407.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique.*)

EMBRYOLOGIE. — *Évolution de l'épithélium germinatif au cours de l'organogenèse du testicule chez* Galemys pyrenaicus *K.* (*Mammifère, Insectivore*). Note (*) de M. ANTOINE PEYRE, transmise par M. Albert Vandel.

La gonade des Mammifères est comme chez tous les autres Vertébrés constituée par deux territoires à potentialités antagonistes : la *médulla* à potentialité mâle et le *cortex* à potentialité femelle. Le testicule résulte donc du développement médullaire et de la régression du *cortex*. Ce dernier est représenté chez les Mammifères par l'épithélium germinatif; sa régression est en général très précoce et même chez certaines espèces où elle est plus tardive, celle-ci est achevée à la fin de la première moitié de la gestation, en particulier chez l'Homme (Giroud) ([1]).

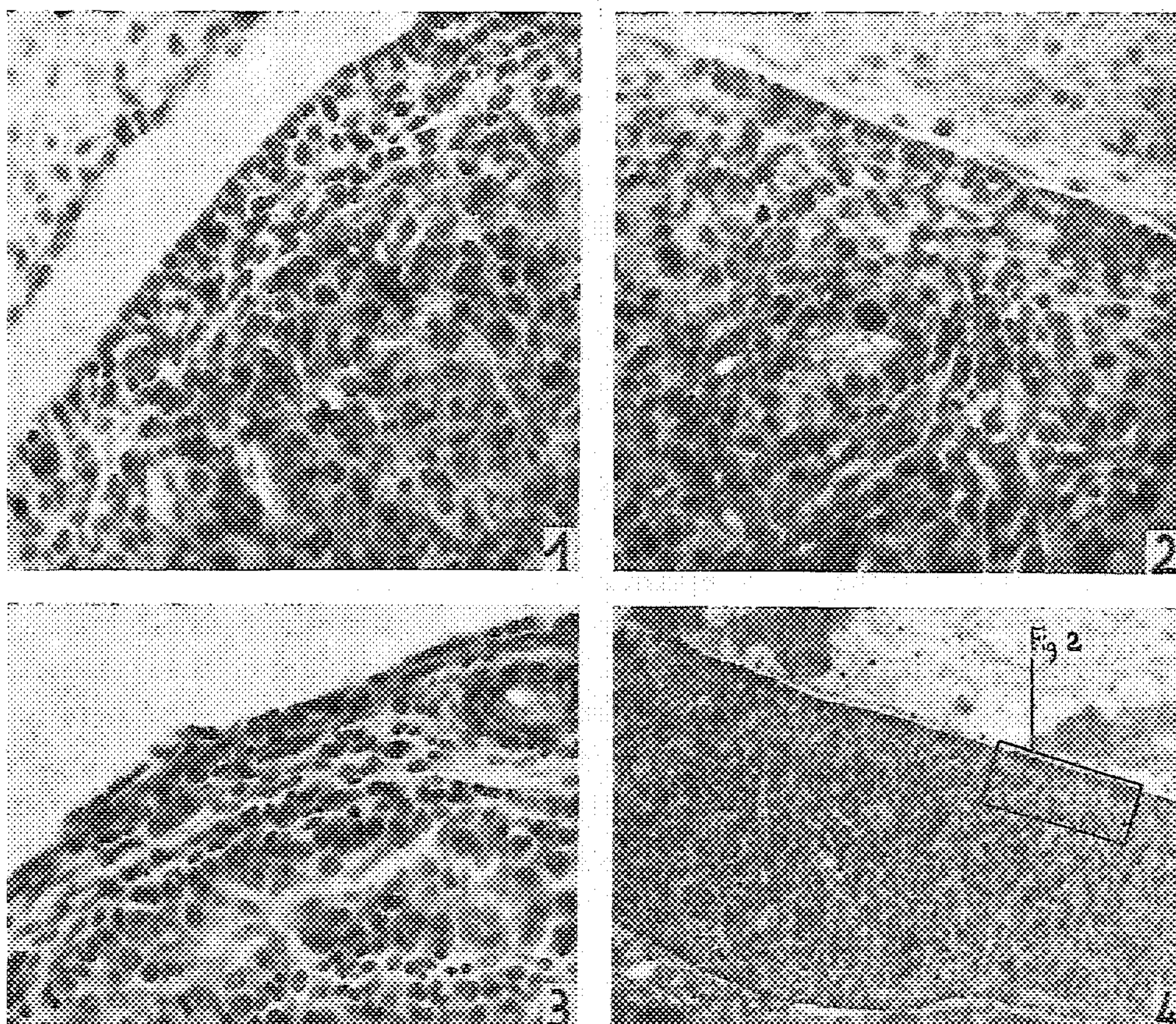
Chez les Talpidés, Godet ([2]) a montré que l'organogenèse du testicule chez la Taupe est identique à celle des autres Mammifères. Chez le Desman, nous trouvons une évolution particulière. Suivons la formation du testicule à partir du stade indifférencié (embryon de 8-9 mm). Le « bourrelet » génital appendu au mésonéphros comprend un noyau épithélial diffus sans gonocytes entouré d'un épithélium germinatif bourré de gonocytes. Au stade de la différenciation (embryon de 10-11 mm), le futur testicule présente la structure suivante (*fig.* 1) : un noyau épithélial central (médulla) dans lequel s'organisent les futurs cordons (apparition de vitrées, tendance syncitiale de ces cordons irrégulièrement délimités, présence de gonocytes), une zone périphérique mésenchymateuse, lâche, vascularisée (la future albuginée) contenant des gonocytes épars ou groupés, enfin l'épithélium germinatif avec de très nombreux gonocytes. Au stade suivant (embryon de 13 mm), la gonade s'est développée et individualisée, les cordons sont bien délimités, ils contiennent des gonocytes et dans les espaces intertubulaires apparaissent des cellules intestitielles. L'épithélium germinatif est toujours présent et contient des gonocytes ainsi que la zone mésenchymateuse sous-jacente (*fig.* 2 et 4). Cette disposition se maintiendra jusqu'au stade 29 mm environ avec quelques modifications : individualisation plus nette des cordons séminifères qui se développent et se vacuolisent, altération plus ou moins forte de l'épithélium qui contient des gonocytes et entoure entièrement la gonade. Au stade près du terme (embryon de 30-31 mm), il n'existe plus que de très faibles lambeaux d'épithélium, l'albuginée s'organise, *mais il existe encore dans cette zone des gonocytes isolés ou groupés* (*fig.* 3). La structure testiculaire type n'est atteinte qu'après la naissance. Le testicule d'un immature est un organe qui a terminé son organogenèse; il n'y a plus de gonocytes extratubulaires, l'albuginée a acquis une structure définitive et les tubules séminifères particulièrement développés ne laissent subsister entre eux qu'une glande interstitielle active.

Trois faits importants sont à retenir :

a. L'involution lente de l'épithélium germinatif qui se maintient pendant presque toute la vie fœtale;

b. La persistance de gonocytes extra-tubulaires même en l'absence d'épithélium germinatif bien organisé;

c. L'absence à partir du stade de différenciation de tout contact entre les tubules séminifères et l'épithélium, d'une part et, d'autre part, entre les



Testicules embryonnaires : Photo 1, 2 et 3 (× 300); photo 4 (× 80).

Fig. 1 : Stade de la différenciation; Fig. 2 : Les cordons séminifères sont bien individualisés, les cellules interstitielles apparaissent, mais l'épithélium persiste tout autour de la gonade (*fig.* 4); Fig. 3 : Stade près du terme. L'albuginée s'édifie mais un groupe de gonocytes persiste sous un épithélium plus ou moins régressé.

tubules et les gonocytes extra-tubulaires.

Cette organogenèse *particulière et constante* suggère les considérations suivantes :

A. Cette évolution rappelle les observations faites chez les Reptiles par Rysley [3] et chez les Oiseaux par Witschi [4] sur la persistance du cortex dans un testicule (Moineau) ou dans les deux (Tortue). Dans ces cas des rapports existent entre ces deux territoires et peuvent chez le Poulet par exemple se maintenir en culture d'organe (Wolff-Haffen) [5]. Chez les Mammifères les faits sont moins nets, mais les observations de Bram-

bell ([6]), Hett ([7]) et Jost ([8]), en particulier, montrent la persistance de résidus de l'épithélium germinatif avec parfois des gonocytes, mais *cette disposition est variable et anormale.*

B. Comparons les faits observés chez le Desman avec les résultats expérimentaux obtenus chez les autres Mammifères. L'épithélium germinatif peut persister dans le testicule à la suite d'injections d'œstradiol (Raynaud) ([9]) ou de testostérone (Jost, Burns) ([10]). D'après ces trois auteurs, ce phénomène limité n'a pas de valeur significative pour affirmer une inversion du sexe. Les derniers résultats de Burns, par contre, sont particulièrement importants : cet auteur a obtenu par injections d'œstradiol à l'opossum nouveau-né la stimulation du cortex et la régression de la médulla testiculaire. Cette transformation du testicule en ovotestis ou « ovaire » peut être obtenue à condition d'agir au stade adéquat, c'est-à-dire sur des nouveau-nés prématurés chez lesquels « *l'épithélium germinatif est encore bien conservé sur toute la surface du testicule* ». On peut donc dire que le fœtus mâle du Desman dans la deuxième moitié de la gestation et presque jusqu'à la fin du développement se trouve à un stade pratiquement équivalent aux Opossums mâles soumis à l'œstradiol.

C. Si l'on admet avec Burns « *qu'aussi longtemps que subsiste l'épithélium germinatif, la gonade conserve la potentialité de se transformer en ovaire* », les faits que nous venons de décrire mettent en évidence les potentialités d'ovotestis du testicule de Desman. Nous avons montré dans des Notes précédentes l'intersexualité de l'appareil génital et plus particulièrement la nature « testoïde » de l'ovaire ([11]). Nous retrouvons pour le testicule une certaine évolution tardive par la persistance d'un territoire à potentialités femelles. On peut en déduire que chez le Desman, mammifère très primitif, la sexualité présente une certaine « labilité »; la prévalence mâle ou femelle se manifeste lentement, plus lentement chez la femelle que chez le mâle et dans les deux sexes plus lentement que chez les autres Mammifères.

En résumé, l'organogenèse du testicule chez le Desman met en évidence la persistance de l'épithélium germinatif qui involue lentement et souligne les potentialités d'ovotestis de cet organe.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.)

(*) Séance du 15 juin 1959.

([1]) *Colloque Fonct. Endocrine Testicule*, Paris, Masson, 1957.
([2]) *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 83, 1949, p. 25.
([3]) *Z. f. Zellforsch. and. mikr. Anat.*, 18, 1933, p. 493.
([4]) *Development of Vertebrates*, Saunders, 1956.
([5]) *Ann. Endocr.*, 13, 1952, p. 724.
([6]) *Proc. Roy. Soc.*, B, 101, 1928, p. 391.
([7]) *Z. Mikr. Anat. Forsch.*, 28, 1932, p. 529.
([8]) *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 36, 1946-1947, p. 151.
([9]) *Actual. Sc. Indus.*, nos 925-926, 1942.
([10]) *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 45, 1956, p. 174.
([11]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1139.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la descendance d'individus triploïdes croisés entre eux ou avec des individus diploïdes, chez le Triton* Pleurodeles waltlii. Note de MM. **Louis Gallien** et **Jean-Claude Beetschen**, présentée par M. Robert Courrier.

On a obtenu une descendance aneuploïde abondante, mais très peu viable, à partir de mâles triploïdes féconds croisés avec des femelles diploïdes. On a d'autre part réalisé, pour la première fois chez les Vertébrés, des croisements entre deux individus triploïdes.

Chez les Amphibiens Urodèles, la reproduction d'individus triploïdes a été obtenue pour la première fois, chez l'Axolotl, par Fankhauser et Humphrey (1950) ([1]); il s'agissait de croisements entre femelles triploïdes et mâles diploïdes. En 1954, les mêmes auteurs ([2]) ont publié les résultats des croisements inverses (♂ $3n$ × ♀ $2n$). Ces expériences ont donné naissance à plusieurs centaines de larves aneuploïdes, presque toutes létales, mais dont quelques-unes, anormales, ont cependant vécu plusieurs mois ou plusieurs années. Chez *Triturus pyrrhogaster*, Kawamura (1951) ([3]) a également obtenu des larves aneuploïdes à l'aide des deux mêmes types de croisements.

Chez ces deux espèces d'Urodèles, la fécondité des femelles triploïdes est très inférieure à celle des femelles diploïdes normales. Quant aux mâles triploïdes, ils sont à peu près stériles et la quasi-totalité des larves obtenues provient dans ce cas de fécondations artificielles réalisées après le sacrifice de l'animal.

Des résultats identiques ont été signalés chez les Anoures, *Rana nigromaculata* ([4]) et *Xenopus lævis* ([5]). Chez cette dernière espèce, le sacrifice des mâles n'est pas indispensable et les accouplements provoqués par injection de gonodotrophines se sont révélés féconds. Chez les femelles, on constate encore une forte inhibition des ovaires.

Nous avons repris ces expériences avec des Pleurodèles triploïdes ($3n = 36$) provenant d'œufs réfrigérés ([6]), ([7]). La maturité sexuelle survient plus lentement que chez les individus diploïdes et n'est vraiment atteinte qu'au bout de 18 mois à 2 ans. Nous avons constaté, comme dans les cas précédents, une forte inhibition ovarienne; toutefois, quatre femelles ont pondu au total 743 œufs. Quant aux mâles, trois d'entre eux, bien qu'ils se soient accouplés, se sont révélés stériles, les œufs des femelles diploïdes n'étant pas inséminés; un quatrième est à peu près complètement stérile; mais quatre autres ont par contre fécondé, *après accouplement spontané*, les œufs de diverses femelles, à plusieurs reprises, et *ont permis de réaliser pour la première fois des croisements entre deux individus triploïdes*. Les résultats globaux des expériences sont donnés dans le tableau suivant. Dans ce tableau il n'est pas tenu compte du cas des femelles diploïdes qui,

accouplées avec des mâles triploïdes mais stériles, ont pondu des œufs non fécondés, et qui par conséquent ne se sont pas développés.

Croisements féconds.	Nombre de pontes.	Nombre d'œufs obtenus.	Nombre de larves à l'éclosion.
♂ $3n \times$ ♀ $2n$	7	5 217	3 140
♂ $2n \times$ ♀ $3n$	2	277	86
♂ $3n \times$ ♀ $3n$	2	466	46
TOTAUX	11	5 960	3 272

La mortalité embryonnaire des germes provenant du croisement ♂ $3n \times$ ♀ $2n$ est en moyenne assez élevée (40 %), mais varie beaucoup d'une ponte à l'autre, l'hypermaturité [8] ayant certainement joué un rôle létal dans le cas de femelles vierges émettant leurs premiers œufs. C'est ainsi que, pour une ponte de 1069 œufs, on n'a obtenu que 368 larves, soit une mortalité de 66 %, mais dans un autre cas, pour 703 œufs, on a compté 593 larves, soit une mortalité de 15 % seulement, à peine supérieure à celle de certaines pontes normales provenant de deux individus diploïdes. Les larves obtenues dans les deux cas présentaient toutes les mêmes types d'anomalies.

La mortalité paraît par contre beaucoup plus élevée, et survient à des stades plus précoces, chez les germes provenant d'une mère triploïde. Elle est au total d'environ 70 % avant l'éclosion pour le croisement ♀ $3n \times$ ♂ $2n$, et de 90 % dans le croisement entre deux individus triploïdes. Dans ce dernier cas, aux anomalies de l'ovocyte s'ajoutent celles du spermatozoïde, lui-même aneuploïde.

Dans leur quasi-totalité les larves obtenues dans tous ces croisements sont aneuploïdes et présentent le « syndrome hyperdiploïde » [1], [2] (microphtalmie, microcéphalie, hypodéveloppement des branchies avec troubles circulatoires, œdème). L'œdème se manifeste déjà à l'échelle cellulaire, et le gonflement observé favorise souvent les numérations chromosomiques sur les extrémités caudales. Pour les croisements $3n \times 2n$, on a ainsi pu vérifier l'existence de métaphases à 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 et 34 chromosomes. Un seul individu diploïde viable a été détecté; il est âgé de 8 mois et s'est métamorphosé à 6 mois. Dans la même ponte se trouvait une larve hyperdiploïde ($2n + 2$) qui survit, mais dont la croissance a été plus lente; elle ne s'est pas encore métamorphosée. Trois autres larves, à 25, 26 et 34 chromosomes respectivement, sont anormales, mais âgées de 4 mois. Tous ces individus proviennent de croisements ♂ $3n \times$ ♀ $2n$; aucune larve viable n'a encore été obtenue à partir du croisement ♀ $3n \times$ ♂ $2n$. Par contre, une larve vraisemblablement tétraploïde ($4n \pm 1$) est née d'un croisement ♂ $3n \times$ ♀ $3n$ et survit depuis 4 mois; un individu hypotétraploïde n'a vécu que 2 mois; un hypertétraploïde ($4n + 3$) n'était pas viable. Par conséquent, au total, pour l'ensemble

de la descendance obtenue, soit 3 272 individus, seules cinq larves présentant divers degrés d'hétéroploïdie ont actuellement dépassé depuis plusieurs mois le stade de l'éclosion.

Ces expériences préliminaires seront étendues par la suite. Nous soulignerons dès maintenant l'intérêt du Pleurodèle qui, à la différence de l'Axolotl, permet d'obtenir des milliers de larves aneuploïdes à partir d'accouplements spontanés de quelques mâles triploïdes féconds avec des femelles diploïdes normales : ce type de croisement permettra d'étudier l'action propre de l'aneuploïdie sur le développement embryonnaire, l'ovocyte étant aussi normal que possible, et le spermatozoïde seul se trouvant à l'origine de cette aneuploïdie. Il est déjà curieux de constater, dans certaines pontes, que les anomalies morphogénétiques n'apparaissent qu'après le premier stade du bourgeon caudal. C'est là une profonde différence avec les altérations liées à l'aneuploïdie complexe observée dans les expériences de réfrigération d'œufs.

On peut espérer, d'autre part. obtenir quelques individus tétraploïdes à formule équilibrée, la méïose semblant avorter dans un certain nombre d'ovocytes triploïdes.

L'existence d'anomalies mitotiques spéciales (mitoses ségrégatives somatiques) a déjà été signalée par l'un de nous [9] chez les larves aneuploïdes; les chromosomes métaphasiques fissurés ne se divisent pas, mais se séparent en deux groupes, généralement inégaux; on obtient ainsi deux noyaux-fils (endopolyploïdes) dont les nombres chromosomiques sont respectivement supérieur et inférieur à celui du noyau originel. Cette anomalie se rencontre chez un assez grand nombre d'individus; elle est semblable à celle qui avait été décrite chez certaines larves hétéroploïdes de Pleurodèle, provenant d'œufs réfrigérés, et où elle contribuait à l'apparition des mosaïques aneuploïdes complexes [10].

(1) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *J. Exp. Zool.*, 115, 1950, p. 207.
(2) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *J. Exp. Zool.*, 126, 1954, p. 33.
(3) T. Kawamura, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, série B, Div. 1, 12, 1951, p. 1.
(4) T. Kawamura, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, série B, Div. 1, 12, 1951, p. 11.
(5) S. Smith, *Nature*, 181, 1958, p. 290.
(6) L. Gallien et H. Mugard, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 657.
(7) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1959.
(8) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2541.
(9) J. C. Beetschen, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1958, p. 245.
(10) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2095.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *De l'influence du type d'alimentation sur le développement de diverses parties du tube digestif du jeune Rat.* Note de M. **Paul Fournier**, Mlle **Henriette Susbielle** et M. **Jean Bescol-Liversac**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans les jours qui précèdent le sevrage, le développement de diverses portions de l'intestin du jeune Rat est très rapide. L'administration, dès le sevrage, d'un régime à base d'amidon, ralentit en pleine course ce développement qui, en particulier pour ce qui est du cæcum, se poursuivrait vigoureusement si le régime de sevrage contenait, comme le lait, du lactose.

Sous l'effet de l'ingestion de lactose ou d'un autre composé de structure, la cæcum du jeune Rat s'accroît fortement [1]. Avec quelle rapidité s'effectue ce développement d'un organe dont Fischer observe, sous l'influence d'un régime lactosé, le doublement de poids en une semaine [2] ? Et puisque, après le sevrage, le lactose est un élément déterminant du développement du cæcum, il semble aussi nécessaire d'établir la courbe de croissance de cet organe, de la naissance au sevrage, pendant qu'une nourriture lactosée est une obligation naturelle.

Conditions expérimentales. — 1re *partie, avant sevrage.* — Dix rattes qui allaitent des portées de 8 petits reçoivent le régime d'élevage de L. Randoin et J. Causeret [3], régime supplémenté de carottes et de foie. Lorsqu'ils sont âgés respectivement de 1, 9, 15, 18 ou 22 jours, tous les petits de deux portées sont sacrifiés.

2e *partie, après sevrage.* — Dès le sevrage, pratiqué à l'âge de 22 jours, 60 jeunes rats sont répartis en deux lots égaux. Ceux d'un lot « amidon » reçoivent un régime dont la composition centésimale est la suivante : caséine, 20; amidon, 69,5; huile, 5; mélange salin, 4; mélange vitaminique, 1; O_2Ti, 0,5. Une description détaillée de ce régime a été donnée antérieurement [1]. Le régime des rats d'un lot « lactose » ne diffère du précédent que par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, de 25 % de lactose. Six animaux de chaque lot sont sacrifiés après avoir reçu le régime pendant 2, 4, 7, 15 ou 38 jours, c'est-à-dire quand ils sont âgés respectivement de 24, 26, 29, 37 ou 60 jours. Les rats sont tués par saignée, sous anesthésie. L'estomac, l'intestin grêle, le cæcum et le gros intestin sont séparés, vidés, nettoyés, séchés et pesés.

Résultats. — Les données relatives à l'âge, au poids des animaux, au poids sec de diverses parties de leur tube digestif sont rassemblées dans un tableau. Il n'y est pas fait mention de l'estomac, organe dont le développement est peu influencé, après sevrage, par la présence de lactose dans le régime.

1° En confirmation d'un fait connu pour l'ensemble du tube digestif [4], la croissance de ses diverses portions est intense pendant la période d'allaitement maternel. Cette croissance tend à s'accélérer. Pour le cæcum, l'accélération est tardive, mais très accusée.

2° Quand le sevrage est réalisé au moyen d'un régime à base d'amidon, le développement des diverses parties de l'intestin subit un ralentissement brutal. Pour l'intestin grêle, le gros intestin et dans une moindre mesure

pour le cæcum, organes dont le poids augmente alors moins vite que celui du corps, on est en droit de parler de croissance régressive.

Age des rats (jours).	Poids corporel (g).		Poids sec (mg). Intestin grêle.		Cæcum.		Gros intestin.	
1......	5		–		0,4		–	
9......	13		28		1,8		9	
15......	24		103		4,5		22	
19......	35		172		13		39	
22......	45		336		32,8		74	
Sevrage (*).	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.
24......	52	51	472	471	36	47	81	89
26......	61	60	552	590	38	66	91	112
29......	66	66	538,5	682	38,5	100	89	129
37......	96	93	630	820	60	170	110	140
60......	173	175	820	942	93	268	185	248

(*) Les rats sont sevrés le 22e jour avec un régime « amidon » ou « lactose ».

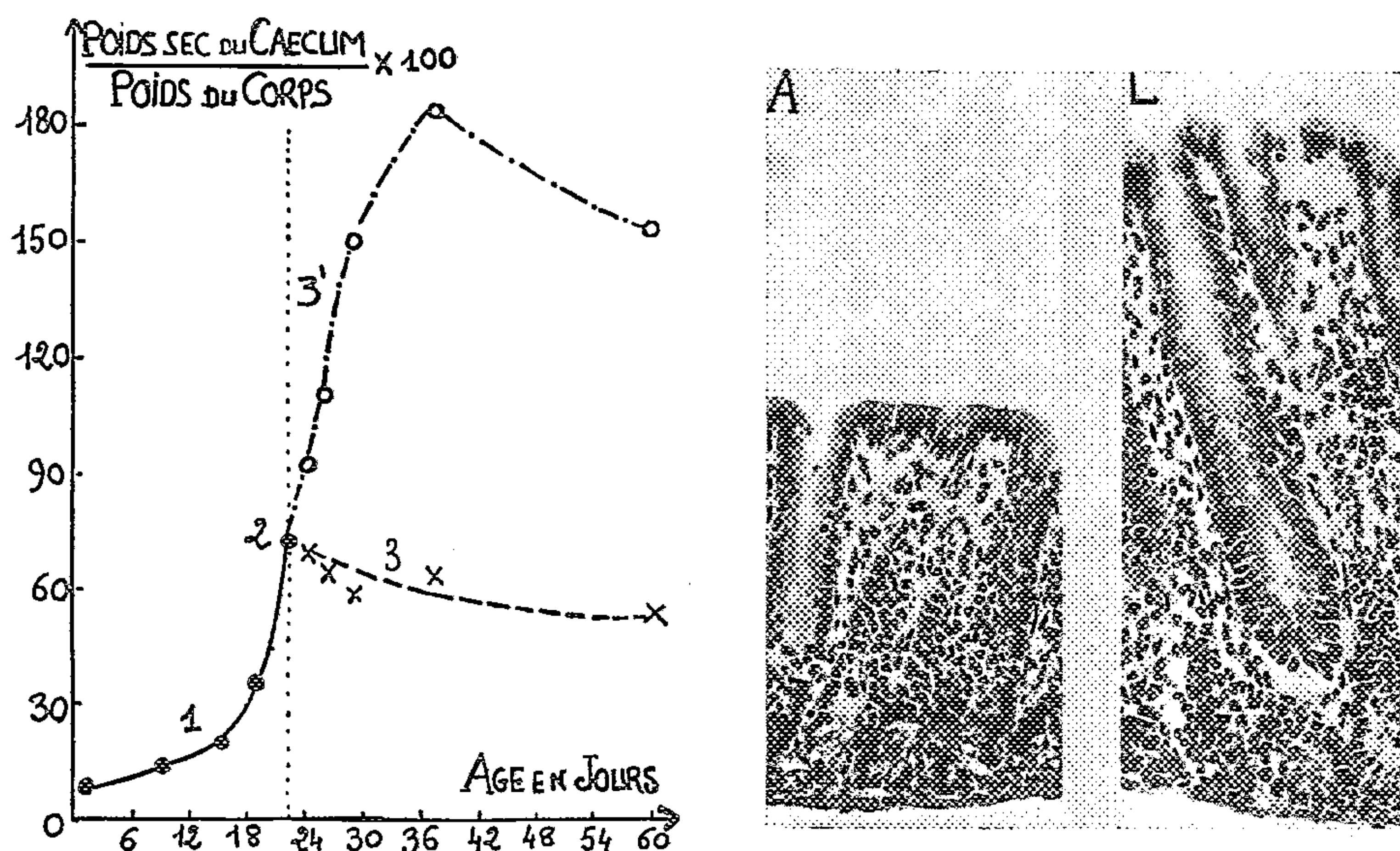
3° La présence de lactose dans le régime prolonge au-delà du sevrage le développement rapide de diverses parties du tube digestif. Ce phénomène, net mais modéré en ce qui concerne l'intestin grêle et le gros intestin, revêt, pour le cæcum, une grande ampleur. Dans les sept jours qui suivent le sevrage, le poids du cæcum est triplé; pendant encore quelques jours, le développement continue en s'amortissant, puis il se ralentit pour se poursuivre à une vitesse un peu inférieure à celle de la croissance générale de l'organisme (*voir* le graphique).

Discussion et conclusion. — L'effet plastique du lactose, individualisé par l'un de nous à propos de son action protectrice à l'égard du squelette de la Ratte allaitante ([5]), apparaît ici avec une grande netteté. Les raisons de l'influence des composés de structure sur le développement du cæcum n'en demeurent pas moins secrètes.

L'hypertrophie du cæcum provient-elle de fermentations bactériennes ? Toutefois, une telle hypertrophie est notée quand les rats ingèrent du lactose ou lorsqu'ils reçoivent de l'auréomycine ([6]). Comment deux corps dont l'un favorise l'activité bactérienne et l'autre l'entrave pourraient-ils agir identiquement par l'entremise des fermentations ? Et le lactose ne limite pas son action au développement des seules régions de l'intestin où la présence des bactéries rendrait leur influence plausible. Incidemment, nous avons aussi constaté que la rate des animaux qui recevaient du lactose est toujours plus pesante.

L'autre hypothèse, formulée par l'un de nous, hypothèse selon laquelle les composés de structure seraient métabolisés autrement que ne le sont les composés énergétiques, n'est pas davantage justifiable puisque divers composés de structure, doués d'une forte activité plastique ([7]), semblent

inutilisables par l'organisme. C'est le cas d'antipodes optiques des oses naturels, c'est aussi celui du mannitol, si peu métabolisable qu'on se réfère à la constance de son élimination pour étudier le fonctionnement rénal.



Le graphique représente, en fonction de l'âge, la variation du poids sec du cæcum rapporté à 100 g d'animal : 1, allaitement maternel; 2, sevrage; 3, régime amidon; 3', régime lactose. Microphotographies de muqueuses cæcales. En A chez un rat soumis au régime amidon. En L chez un rat de même âge et de même poids, soumis au régime lactose : on note l'hyperplasie avec conservation d'une structure normale (G × 125).

(1) P. Fournier, H. Susbielle et J. Bescol-Liversac, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2799.

(2) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 550.

(3) L. Randoin et J. Causeret, *Bull. Soc. sc. Hyg. alim.*, 35, 1947, p. 14.

(4) H. Donaldson, *The Rat, Memoirs of Wistar Inst.*, n° 6, 2e édit., Philadelphie 1924, p. 272.

(5) P. Fournier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 519.

(6) H. Lee et J. Fischer-Moinuddin, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 421.

(7) P. Fournier, H. Susbielle et Y. Dupuis, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 793.

(Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.,
Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Mise en évidence d'une réponse directe par la stimulation d'organes électriques chez deux espèces de Mormyridés.* Note de Mme Denise Albe-Fessard et M. Alfred Fessard, présentée par M. Robert Courrier.

Une des propriétés les plus inattendues mises en évidence chez certains Poissons électriques est l'inexcitabilité directe de leurs organes vis-à-vis de la stimulation électrique (1), (2), (3), celle-ci ne pouvant s'exercer que par l'intermédiaire des rameaux nerveux répandus dans le tissu. Ce fait

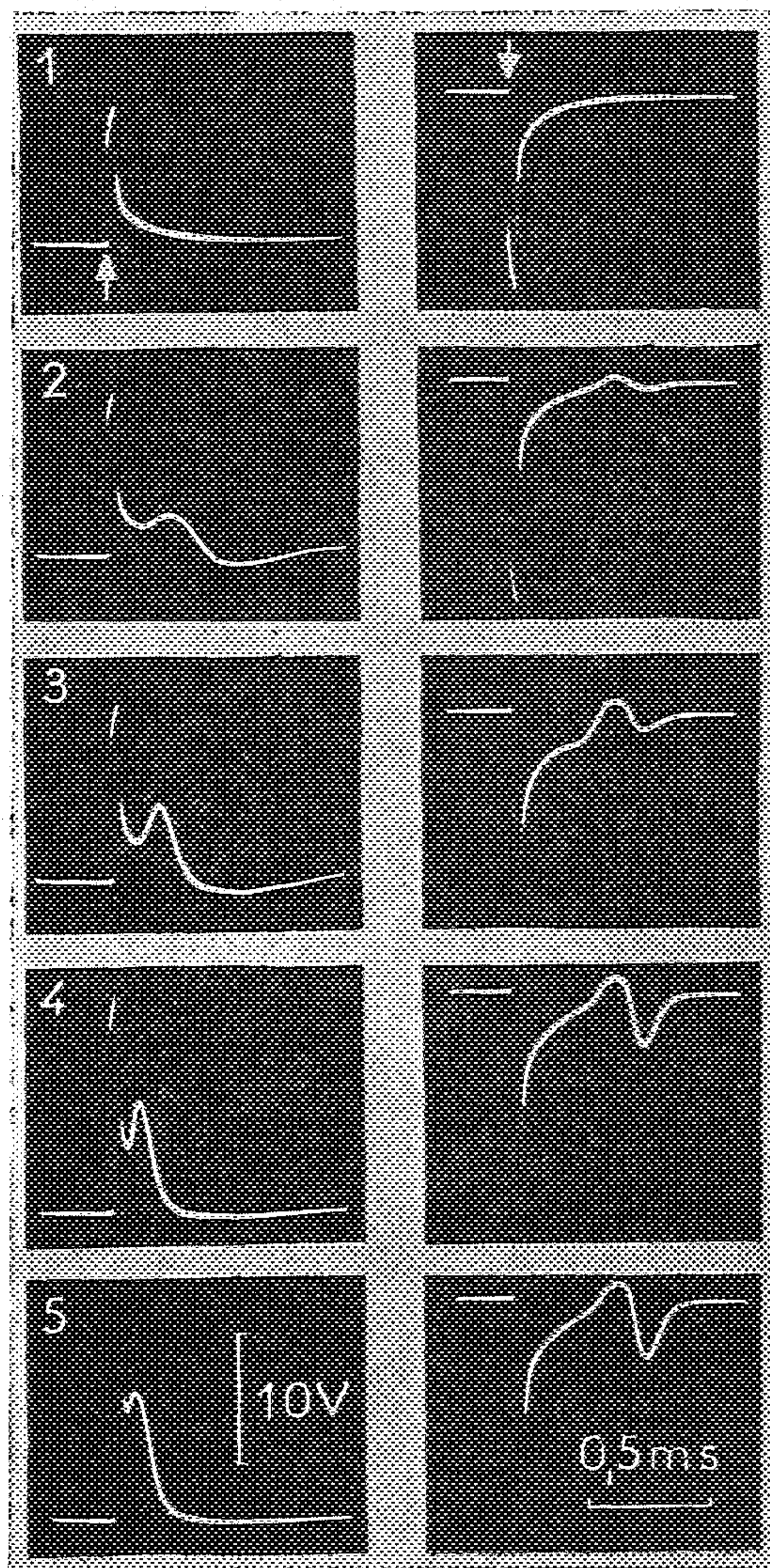


Fig. 1. — Réponses d'un fragment d'organe de *Gnathonemus* à des stimulations électriques brèves appliquées dans le sens hétérodrome (*à gauche*) ou homodrome (*à droite*). De 1 à 5, intensités croissantes. Les deux tracés du haut représentent uniquement l'artefact de stimulation (flèches).

a été bien établi pour l'organe des Torpédinés et des Rajidés, et nous l'avons constaté à nouveau récemment en étudiant un autre genre marin, l'*Astroscopus*, de la famille des Uranoscopidés.

Par contre, le grand Gymnote, *Electrophorus electricus*, poisson de fleuve d'Amérique du Sud, possède une excitabilité électrique directe ([4]). Un autre poisson d'eau douce, le malaptérure, récemment étudié par Bennett, Keynes et Grundfest ([5]), présente cette même propriété. Par l'entremise de Th. Szabo, chargé de mission du C. N. R. S. en Afrique, nous avons eu, de notre côté, la possibilité de recevoir des poissons de la famille des Mormyridés et nous avons pu soumettre leurs organes aux tests habituels de l'excitabilité directe.

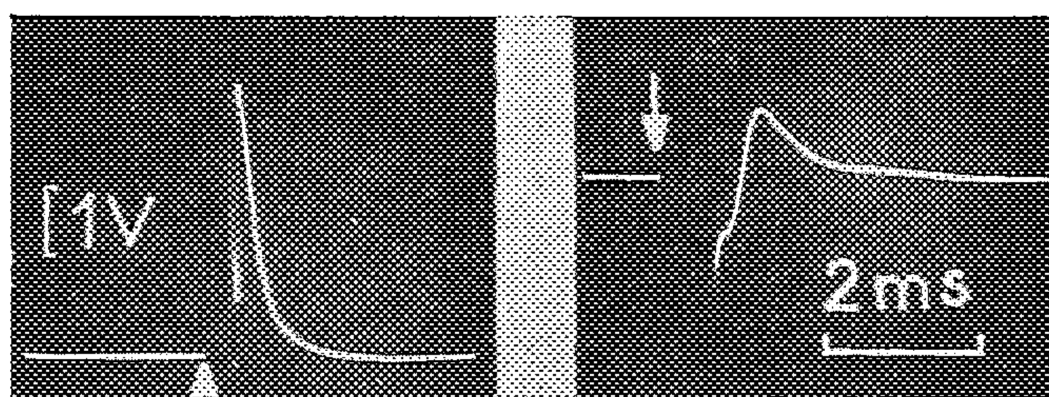


Fig. 2. — Réponses d'un fragment d'organe de Mormyre à un stimulus maximal, hétérodrome (*à gauche*), ou homodrome (*à droite*).

Deux espèces différentes ont été étudiées, *Gnathonemus senegalensis* et *Mormyrus rume*. Elles ont permis la même constatation, à savoir que leurs organes sont effectivement capables d'excitabilité directe. En effet, comme le montre la figure 1, la réponse d'un fragment d'organe de *Gnathonemus* à un choc électrique très bref (0,04 ms) appliqué par deux électrodes parallèles au plan des électroplaques, apparaît avec une latence extrêmement brève lorsque le courant stimulant traverse l'organe dans le sens hétérodrome, c'est-à-dire inverse de celui de sa décharge : c'est le sens suivant lequel la face activable de l'électroplaque se trouve dépolarisée, donc excitée par le courant. La latence, pour un courant d'intensité maximale, est de l'ordre de 0,03-0,05 ms. Par contre, avec un courant de sens inverse, la latence la plus brève est d'environ 0,3 ms, valeur normale d'un délai synaptique; en outre, le seuil est alors nettement plus élevé et la forme des réponses est bien différente. Ces caractères directionnels achèvent de nous convaincre que, dans le premier cas, il s'agit bien d'une réponse directe de l'effecteur, tandis que dans le second l'intermédiaire nerveux est probable, avec cependant cette réserve qu'il pourrait s'agir, comme cela se produit avec le Gymnote, d'une stimulation d'ouverture, les latences, dans ces cas, étant toujours plus longues.

On sera frappé de l'extrême brièveté des décharges (0,25 ms à 27° C) lorsque, la stimulation étant maximale, la dispersion est minimale; et aussi de la forme diphasique des réponses, surtout dans le cas de la

stimulation présumée indirecte. Ces caractères avaient déjà été notés par Lissmann ([6]) pour les décharges naturelles des Mormyres. Ces deux aspects pourraient s'expliquer conjointement en admettant un envahissement de la face non innervée de l'électroplaque par l'onde d'activité née sur la face nerveuse, comme cela paraît se produire dans l'organe du malaptérure ([5]).

Avec le *Mormyrus*, les tracés, donnés ici à une échelle de temps plus lente (*fig.* 2), sont un peu différents, mais on observe aussi des effets directionnels sur les latences, les seuils et la forme des réponses, selon que le courant est homo- ou hétérodrome, et l'excitabilité directe n'est pas douteuse.

Dans les deux cas, la réponse directe est peu fatigable lorsqu'on répète longtemps la stimulation, critère supplémentaire qui la différencie d'une réponse d'origine nerveuse.

([1]) A. Fessard et A. Pezard, *C. R. Soc. Biol.*, 134, 1940, p. 525.

([2]) D. Albe-Fessard, A. Fessard et L. Sollero, in *Curare and curare-like agents*, Elsevier C°, Amsterdam, 1959, p. 346-355.

([3]) H. Grundfest, in *Progress in Biophysics*, 7, 1957, p. 1-85.

([4]) D. Albe-Fessard, C. Chagas et H. Martins-Ferreira, *Anais da Acad. Brasil. Ciencias*, 23, 1951, p. 327-332.

([5]) M. V. L. Bennett, R. D. Keynes et H. Grundfest, *Biol. Bull.*, 115, 1958, p. 330.

([6]) H. W. Lissmann, *J. exp. Biol.*, 35, 1958, p. 156-191.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'histoenzymologie de la gestation chez la Lapine.* Note (*) de Mlle Lucie Arvy, présentée par M. Robert Courrier.

Le « noyau vitellin de Balbiani » et les corps de Call et Exner sont constitués par le produit de sécrétion, riche en glucides et en cholinestérases, élaboré par les cellules folliculeuses. Les corps jaunes, extrêmement riches en phosphomonoestérase alcaline et en acétylthiocholinestérase s'appauvrissent en enzyme dès la mise-bas.

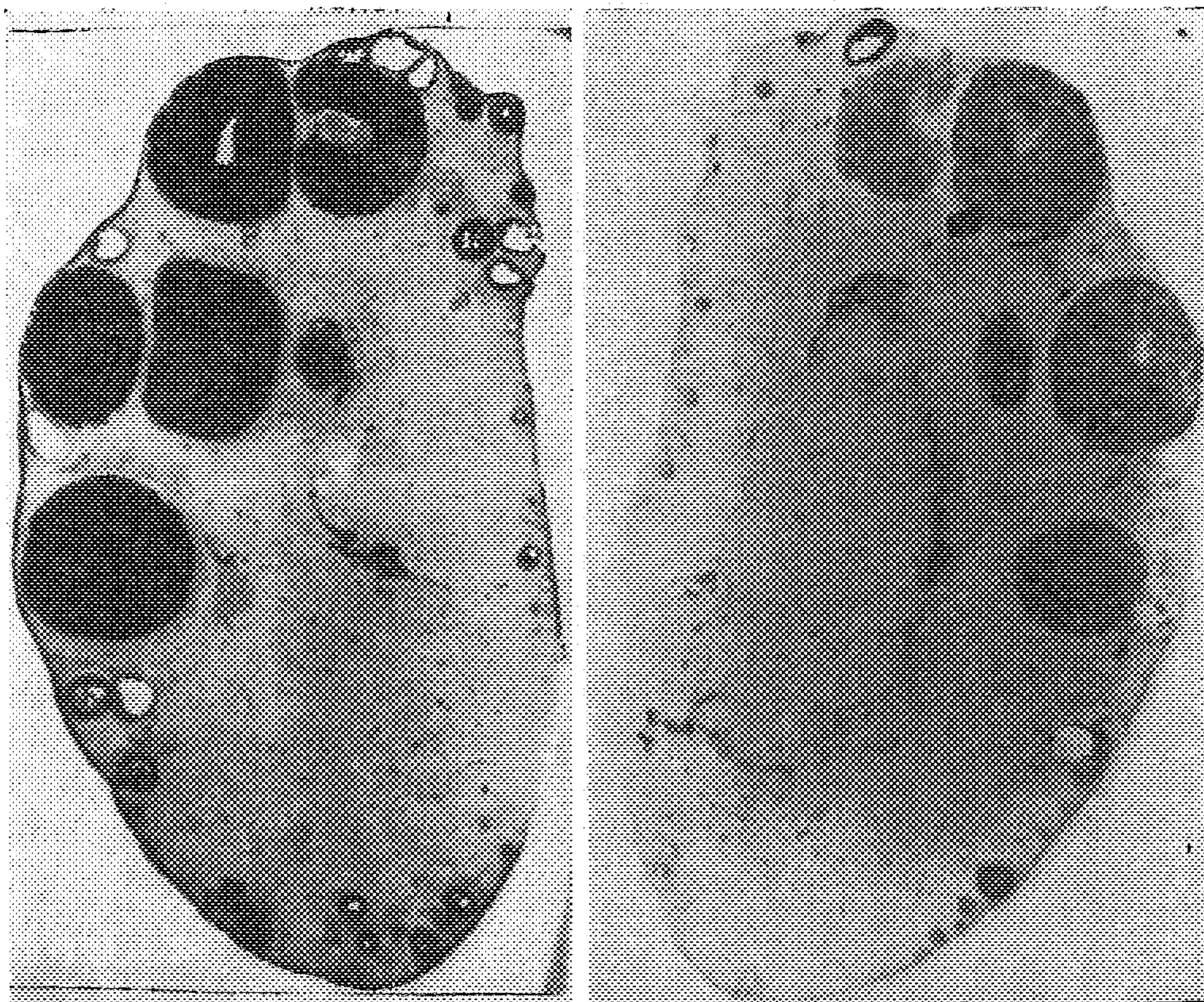
Nous savons que les cellules folliculeuses de la Lapine ont des activités phosphomonoestérasique, riboflavine-nucléotidasique, 5-nucléotidasique [1] et amylo-1.4 ⇌ 1.6-transglucosidasique [2]; les cellules de la granulosa ont des activités phosphomonoestérasique, butyryl-naphtolestérasique [3] et succinodéshydrogénasique [4]; le tissu interstitiel hydrolyse les acétates d'α-naphtol et de naphtol AS [5] et il est riche en stéroïde 3-β-ol-déshydrogénase [6]; le tissu lutéinique est riche en succinodéshydrogénase [4].

J'ai recherché des activités estérasiques chez des lapines adultes, les unes au repos sexuel, les autres gestantes ou allaitantes. Les ovaires fixés, pendant peu de temps, par le formol à 10 % neutre et froid, ont été coupés à la congélation et soumis aux divers bains d'incubation classiques.

Dès que la première assise de cellules folliculeuses augmente de hauteur, ses cellules acquièrent des activités enzymatiques (phosphomonoestérasique, butyrylthiocholinestérasique et acétylthiocholinestérasique) de plus en plus fortes; ces activités s'étendent aux assises successives de cellules folliculeuses, pendant que s'élaborent de minuscules inclusions d'un produit métachromatique au bleu de toluidine, alcianophile, faiblement Schiff-positif, fortement Hotchkiss-positif, résistant à l'amylase, perdant son aptitude à colorer le réactif de Schiff après oxydation periodique par acétylation et la récupérant par saponification; en outre, le produit élaboré par les cellules folliculeuses hydrolyse les butyryl et acétylcholines. Ce produit migre vers le noyau de l'ovocyte contre lequel, ou à proximité duquel, il s'accumule en un amas séléniforme, constituant le « noyau vitellin de Balbiani »; des portions de la sécrétion des cellules folliculeuses peuvent se trouver retenues entre les cellules de la granulosa, elles constituent alors les corps de Call et Exner.

Considérés dans leur ensemble les follicules de De Graaf sont riches en phosphomonoestérase alcaline, pauvres en phosphomonoestérase acide et dépourvus d'adénosine-triphosphatase et de 5'-nucléotidase histochimiquement décelables; la monoestérase alcaline existe dans la chromatine et les nucléoles de l'ovocyte; la monoestérase acide abonde dans le cytoplasme de l'ovocyte; le liquide folliculaire est dépourvu des deux monoestérases.

L'interstitielle a une activité acétylnaphtolestérasique moyenne; elle est riche en phosphomonoestérase acide et en butyrylthiocholinestérase; elle est dépourvue de phosphomonoestérase alcaline et d'acétylthiocholinestérase, sauf au niveau de fibres cholinergiques péri-artérielles, hilaires, en particulier. La détection de l'activité adénosine-triphosphoestérasique révèle électivement, et mieux que l'injection vasculaire la plus parfaite, les divers types de réseaux vasculaires.



Aspect de l'ovaire de Lapine, le 15e jour de la gestation, après détection de l'activité phosphomonoestérasique alcaline, *à gauche* (technique de Gomori-Lillie, pH 9,2) et acétylthiocholinestérasique; *à droite* (technique de Koelle-Gerebtzoff, pH 6,8). Le plus grand diamètre de l'ovaire est de 1,9 cm; le plus grand diamètre du plus grand des corps jaunes est de 3 mm.

Chez la Lapine gravide le développement du tissu lutéinique s'accompagne d'une charge ovarienne énorme en phosphomonoestérase alcaline, en adénosine-triphosphatase et en acétylthiocholinestérase. Dès la mise bas ces activités diminuent; trois jours après la parturition le corps jaune, dont le diamètre n'est plus que la moitié de celui du corps jaune à terme, apparaît, après détection de la phosphomonoestérase alcaline, non plus intensément noir (*fig.*) mais tigré, car si le tissu lutéinique a perdu la plus grande partie de son activité, ses vaisseaux hydrolysent encore le monophosphate; l'activité acétylthiocholinestérasique a presque entièrement disparu.

Remarques. — Les localisations observées diffèrent de celles qui avaient été rapportées antérieurement; Foraker ([4]), seul auteur qui ait étudié l'ovaire de la Lapine gravide, a recherché la phosphomonoestérase alcaline sur coupes à la paraffine d'ovaires fixés par l'acétone; Grieten ([7]), seul histoenzymologiste qui ait recherché des activités cholinestérasiques au niveau de l'ovaire, n'a pas trouvé d'activité acétylthiocholinestérasique, mise à part l'activité de rares filets nerveux; sans doute, parce qu'il travaillait sur l'ovaire de Cobaye et de Souris, à pH 6,2.

Comme l'a suggéré Stefanelli ([8]) l'appellation « noyau vitellin de Balbiani » doit être abandonnée, puisque cette formation, riche en groupements 1.2-glycol, en butyryl et en acétylthiocholinestérases, est dépourvue d'acides nucléiques.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) T. Takeuchi et S. Nogami, *Acta Pathol. jap.*, 4, 1954, p. 277-283.

(2) T. Takeuchi, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 208-216.

(3) R. L. Hunter et K. M. Kneiske, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 154-158.

(4) A. G. Foraker, S. W. Denham et D. D. Mitchell, *J. Obstet. Gyn. brit. Empire*, 72, 1955, p. 447-451.

(5) R. D. Chessick, *J. Histochem. Cytochem.*, 1, 1953, p. 471-485.

(6) L. W. Wattenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 225-232.

(7) *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 826 et *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1015.

(8) *in* discussion J. Clavert, *Les bases biochimiques et structurales de la morphogénèse* (*Colloque U. I. S. B.*, n° 17, 1953, p. 15).

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Anomalies mitotiques de la spermatogenèse obtenues par application continue d'ultrasons sur le testicule de Souris.* Note de MM. CHARLES BONHOMME et REZA POURHADI, présentée par M. Christian Champy.

Il y a déjà quelques années, certains auteurs [(1) à (7)] avaient eu l'idée d'observer les résultats de l'action ultrasonique sur le testicule de quelques Mammifères. Ils décrivaient la formation de plasmodes intratubulaires et la destruction de toute ou partie de la lignée séminale et, pour de fortes applications, la nécrose de tout le tissu testiculaire y compris la lignée sertolienne.

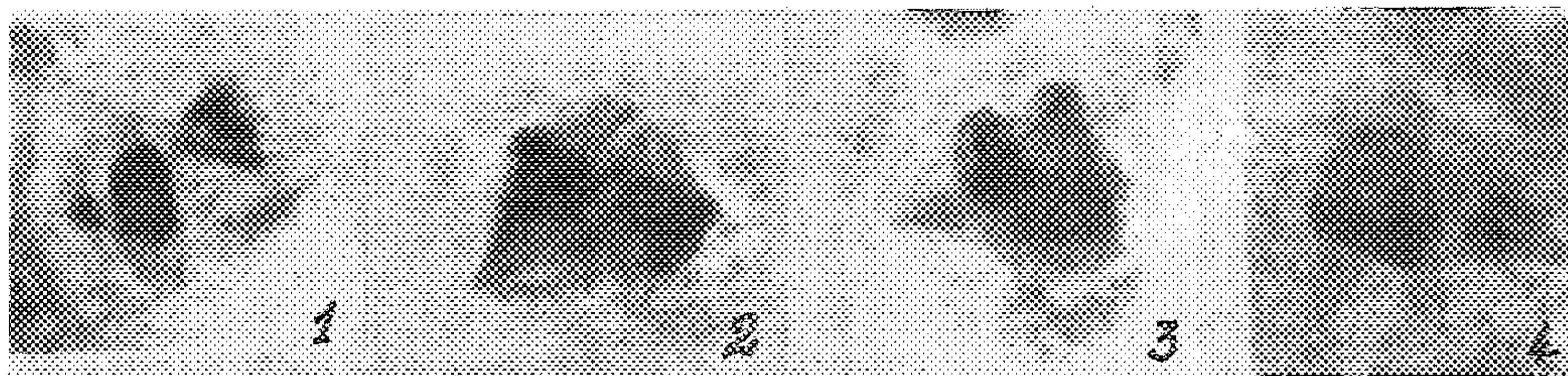


Fig. 1 et 2. — Mitoses tripolaires (tous les pôles ne sont pas visibles dans un même plan).
Fig. 3. — Mitose tétrapolaire : le pôle en bas à droite n'est pas sur le plan de la coupe.
Fig. 4. — Mitose tétrapolaire : trois demi-fuseaux en bas, dont le médian est peu visible; une petite mitose accessoire, dans le même élément.

Après avoir signalé l'action mitoclasique des ultrasons sur l'œuf indivis de Triton (8), nous avons effectué une série d'expériences sur les testicules de Souris adultes, en appliquant directement sur le scrotum un faisceau d'ondes ultrasoniques, à une fréquence de 1000 kHz, sous une puissance variant autour de 2 W acoustiques par centimètre carré, pendant 1 à 2 mn.

Le fait qui a tout particulièrement attiré notre attention c'est la présence de nombreuses anomalies mitotiques des divisions de spermatocytes de premier ordre et plus rarement des divisions des spermatogonies.

En fonction des notions déjà acquises sur ce sujet (9), (10), nous nous bornerons à énumérer les anomalies les plus typiques.

Les pluripolarités sont très nombreuses et revêtent des aspects très variés. En effet, on note la présence de mitoses tripolaires (*fig.* 1 et 2), avec distribution irrégulière des chromosomes sur les trois fuseaux, l'un d'eux pouvant être dépourvu de toute formation chromosomique. On note aussi l'existence de mitoses tétrapolaires (*fig.* 3 et 4), dont l'une (*fig.* 4) comporte un petit fuseau accessoire complètement isolé, avec un lot chromosomique à l'équateur.

Certaines figures sont caractérisées par la présence, d'un côté, de deux demi-fuseaux paraissant conditionnés par une duplication centriolaire, alors que l'autre côté de la figure achromatique est formé par un seul demi-fuseau paraissant plus élargi. La duplication centriolaire peut être

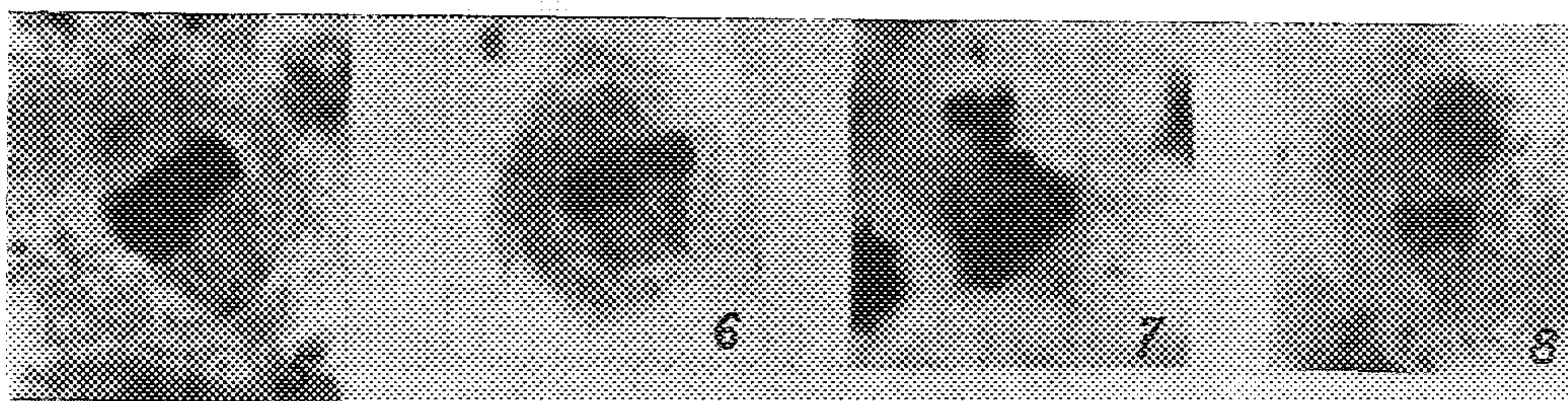


Fig. 5 et 6. — Duplication du centriole inférieur.
Fig. 7 et 8. — Duplication du centriole inférieur avec écartement des deux centrioles néoformés; les deux fuseaux centrés d'un côté sur un même centriole sont inégaux;

peu importante (*fig.* 5 et 6) ou très étendue, avec fuseaux et lots chromosomiques individualisés et inégaux (*fig.* 7 et 8). On assiste parfois à la formation de deux fuseaux équivalents pourvus chacun d'une plaque équatoriale apparemment identique (*fig.* 9). Il semble que la duplication puisse atteindre les deux centrioles primitifs et, alors, se constituent, plus ou moins séparés, deux fuseaux, généralement équivalents, situés dans une même cellule de forme allongée (*fig.* 10 et 11).

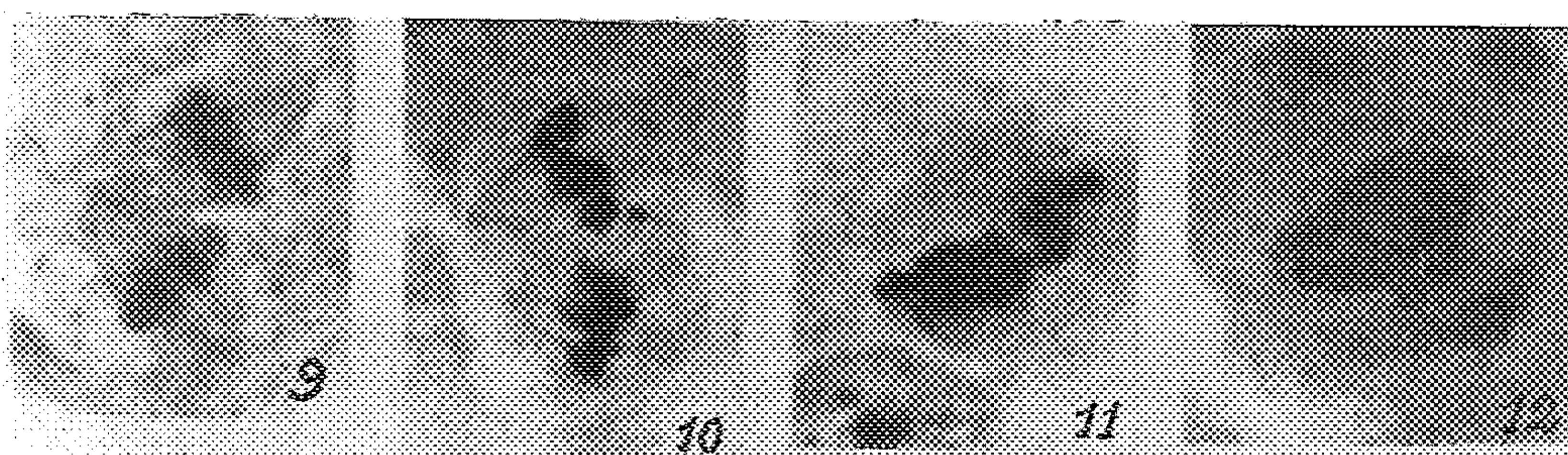


Fig. 9. — Duplication centriolaire inférieure avec deux fuseaux sensiblement équivalents.
Fig. 10 et 11. — Séparation des deux fuseaux dans le même élément; les deux fuseaux de la figure 11 sont très proches l'un de l'autre.
Fig. 12. — Mitose désordonnée et géante.

On rencontre également, dans des éléments géants, des pluripolarités complexes, à fuseaux enchevêtrés, comportant une distribution chromosomique très irrégulière (*fig.* 12).

Si de telles malformations paraissent traduire une action élective sur le fuseau ou le centriole, il existe cependant des images de ponts chromosomiques au moment de l'anaphase (*fig.* 13 et 14) ou de paquets chromosomiques aberrants (*fig.* 15 et 16).

En conclusion, on peut dire que, quel que soit le processus d'action des ultrasons, mécanique, thermique ou chimique, on ne saurait nier qu'ils ont un effet mitoclasique certain avec, apparemment, un maximum d'action sur la figure achromatique.

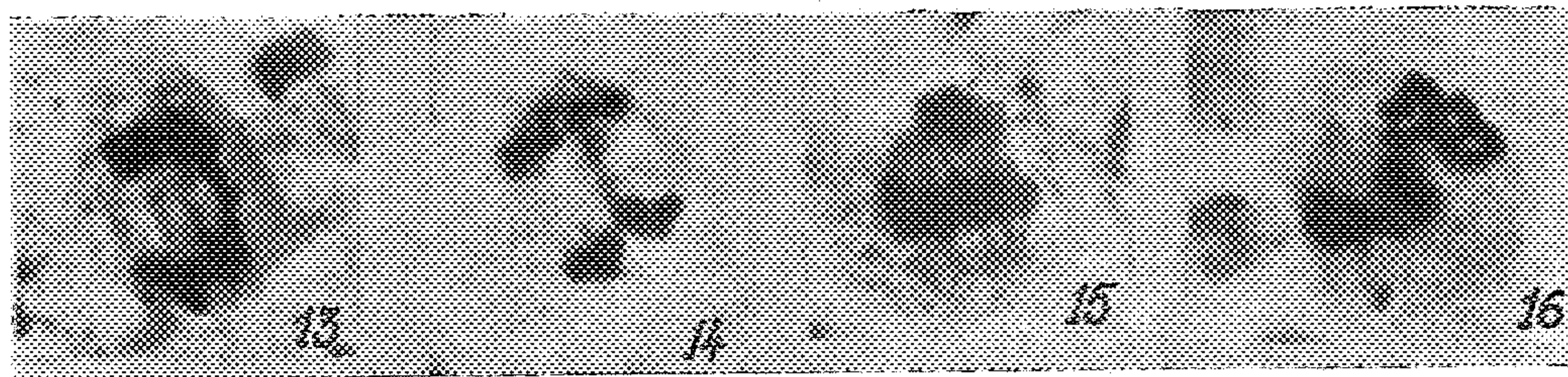


Fig. 13 et 14. — Ponts chromosomiques à l'anaphase.

Fig. 15. — Lot chromosomique aberrant accroché au fuseau.

Fig. 16. — Lot chromosomique extrafusorial rattaché par un pont à la plaque équatoriale de la mitose normale.

(1) F. Fanucchi et L. Bussi, *Scutti ital. Radiol.*, 1943.
(2) F. Fanucchi et L. Bussi, *Biologica latina*, 2, 1949, p. 724.
(3) F. Fanucchi et L. Bussi, *Biologica latina*, 2, 1949, p. 202-207.
(4) A. Allegranza et G. C. Scaltrini, *Biologica latina*, 3, 1950, fasc. 3, p. 377.
(5) D. Fiandesio, *Inst. radiol. univ. Torino, Ultrasuoni in medicina*, 3-4, 1951.
(6) S. Rocca-Rossetti, *Monit. zool. ital.*, 60, suppl. (octobre 1951), p. 284-298.
(7) G. G. Selman, *Exper. cell res. U. S. A.*, 3, nº 4, 1952, p. 656-674.
(8) Ch. Bonhomme et R. Pourhadi, *C. R. Soc. Biol.* (Montpellier), 151, nº 5, 1957, p. 960.
(9) M. Mascré et G. Deysson, *Biol. méd.*, 40, nº 5, 1951, p. 323-376.
(10) *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Masson, Paris, 1956.

BIOLOGIE MARINE. — *Comparaison de fertilité élémentaire entre les bassins sud-est et sud-ouest de la Méditerranée.* Note de M. **Francis Bernard**, présentée par M. Louis Fage.

La croisière de la *Calypso* (juillet 1955) a fourni de l'eau de mer en 29 stations, depuis Marseille jusqu'à la Grèce. Les plus intéressantes, situées dans une région pratiquement inconnue quant au plancton microscopique, sont les stations 13 à 24, entre la Sicile et la Crête. La moyenne de ces 12 stations, de 0 à 2 500 m, est comparée ici avec celle de 12 stations du bassin occidental, choisies également de fin juin à fin juillet et toutes au Sud du parallèle 40° N :

Stations 4 à 7 de la *Calypso*, entre la Sardaigne et Bizerte; cinq stations à 25 milles des côtes algériennes, d'Oran à Bougie, par des escorteurs de la Marine nationale (1950-1953); et trois stations entre 30 et 50 milles du rivage, sur les méridiens de Bougie, Philippeville et La Calle (*Président Théodore Tissier*, 1950).

Tableau I.

Moyenne générale des résultats, de 0 à 2 500 m, pour 12 stations du bassin sud-ouest et 12 stations du bassin sud-est, en juillet.

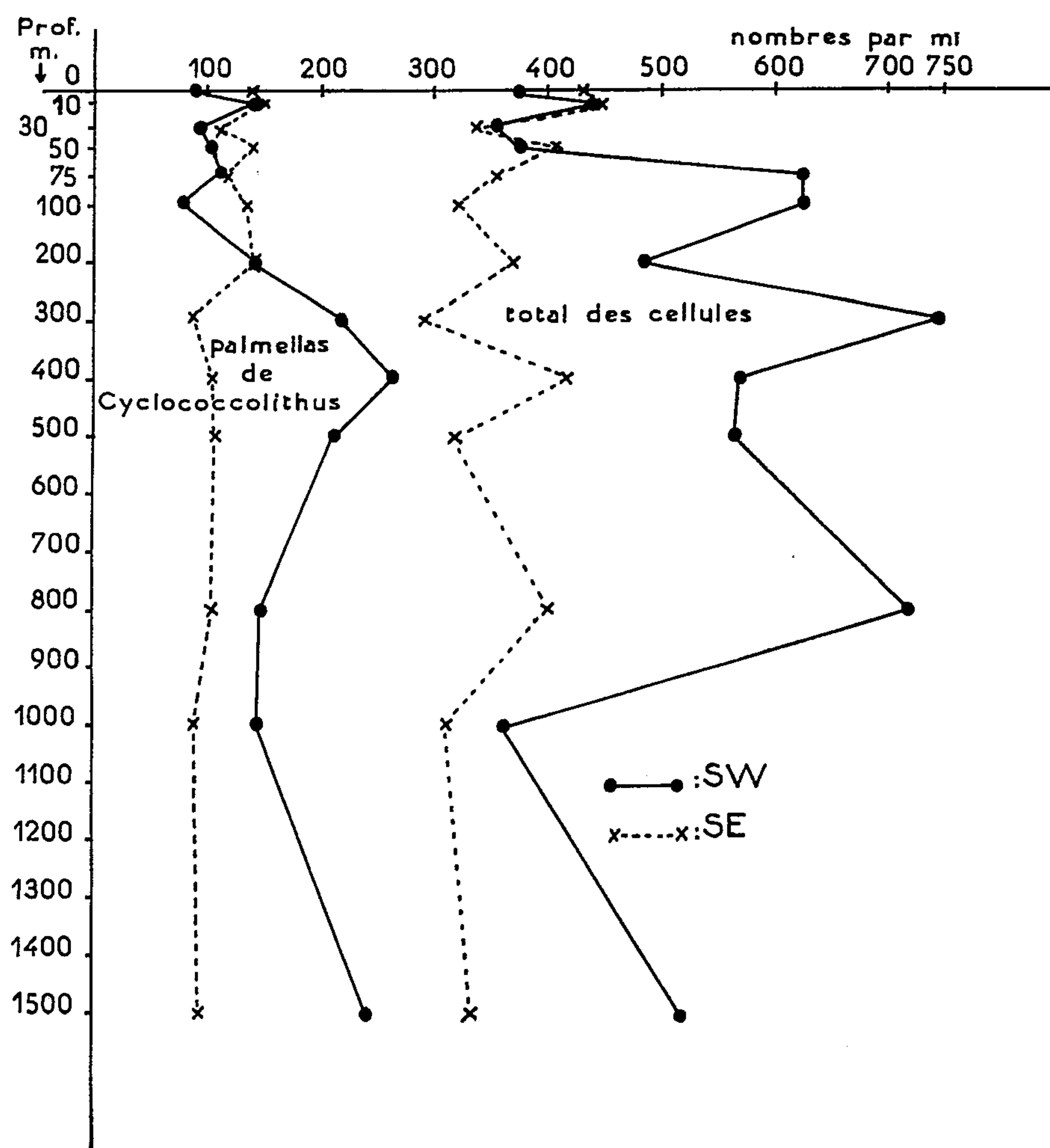
Nombres de cellules par millilitre.

Région.	Palmellas de *Cyclo-coccolithus*.	Petits Flagellés nus.	*Exuviella*.	Rapports caractéristiques. $\frac{\textit{Syracosphæraceæ}}{\textit{Coccolithaceæ}}$.	$\frac{\textit{Nostoc}}{\text{petits Flagellés}}$.
Sud-Ouest........	194	255	4,3	9,7 %	38 %
Sud-Est..........	110	152	71,0	27,8 %	62 %
Rapport $\frac{\text{Sud-Est}}{\text{Sud-Ouest}}$.	0,57	0,60	16,6	2,9	1,64

Les Unicellulaires ont été dénombrés par sédimentation de l'eau formolée, au microscope inversé. Dans l'ensemble, le bassin oriental, très au large de la Lybie et de la Crête, se montre à peine moins riche en Flagellés que le bassin occidental (1/5e à 1/3 de cellules en moins par millilitre selon les lieux). La composition quantitative révèle, comme au large de l'Algérie, une prédominance constante en volume des stades palmelloïdes de *Cyclococcolithus*, faisant 60 à 85 % du volume total de phytoplancton. Les principales différences entre les deux bassins portent sur les Coccolithophorides de la famille des Syracosphæraceæ (deux à quatre fois plus nombreux et plus variés à l'Est), sur les Dinoflagellés *Exuviella* (16 fois plus abondants à l'Est, avec un remarquable maximum de 1414 cellules/ml

à 800 m, très au Nord-Nord-Ouest de Benghasi (station 16). Enfin, le tableau I montre une plus grande fréquence des Myxophycées (*Nostoc* sp.) par rapport aux petits Flagellés nus de taille analogue, ces derniers étant deux fois plus communs à l'Ouest qu'à l'Est.

La figure et le tableau ci-joints se passent de longs commentaires. On notera pourtant la fertilité inattendue des couches profondes. Entre 300



et 500 m, la densité des Flagellés est trois fois plus grande vers l'Algérie que vers la Lybie, sans doute à cause de courants locaux plus nutritifs. Pour des raisons analogues probablement, les niveaux 800 et 2 500 m sont souvent riches dans le bassin oriental. Encore à la station 16, au large de Benghasi, on observe à 2 500 m une prolifération étonnante de *Cyclococcolithus fragilis* (Lohm.), avec 738 cellules/ml (or, dans la zone orientale, la moyenne de la couche euphotique est seulement de 134 cellules, et les maximums dans cette couche dépassent rarement 400).

En conclusion, nos résultats confirment la fertilité des eaux profondes, au moins dans certaines couches, pour tout le Sud méditerranéen. Il convient de noter ici, dans le bassin oriental, l'extrême abondance de sable corrodé saharien en supension [1], et d'autres comparaisons pourront être trouvées dans les publications sur la Méditerranée [2] [3] et sur la mer Morte [4], que nous avons trouvée également riche en *Exuviella* et en *Cyclococcolithus*.

(1) *Rev. Géogr. physique et Géologie dynamique*, 2, 1959 (sous presse).
(2) *Rapp. et P. V. Cons. Intern. Explor. de la mer*, 144, 1958, p. 103-108.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2045.
(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1754.

GÉNÉTIQUE. — *Aberrations chromosomiques et maladies humaines. La polydysspondylie à 45 chromosomes.* Note de MM. **Raymond Turpin**, **Jérome Lejeune**, **Jacques Lafourcade** et Mlle **Marthe Gautier**, présentée par M. Léon Binet.

L'analyse des cellules somatiques d'un enfant atteint de malformations multiples de la colonne vertébrale révèle la présence de 45 chromosomes. L'hypothèse d'une fusion d'un grand télocentrique T_1 et du petit télocentrique v, (manquant) est envisagée.

Ainsi que le démontre l'anomalie chromosomique du Mongolisme (Lejeune, Gautier, Turpin) [1], [2], la présence d'un autosome supplémentaire peut être compatible avec la survie et même, parfois, avec la reproduction.

La possibilité d'existence d'autres anomalies chromosomiques nous a conduits à examiner systématiquement les chromosomes d'enfants anormaux. C'est ainsi que nous avons observé la présence de 45 chromosomes seulement chez un enfant atteint de malformations vertébro-costales avec troubles du développement.

Observations clinique et radiologique. — La malformation (polydysspondylie) intéresse trois territoires rachidiens :

— cervical (pincement de l'interligne C_3-C_4 et fusion des arcs postérieurs de ces vertèbres; rachischisis de C_5);

— dorsal (pincement des interlignes D_1-D_2 et D_2-D_3, cette dernière vertèbre étant réduite à son hémicorps droit, avec absence de la troisième côte gauche; les lames et les épineuses de ces trois vertèbres sont fusionnées);

— sacré : hémi-lombalisation gauche de S_1.

Par ailleurs on note un élargissement modéré du canal rachidien dans la région cervico-dorsale et la fermeture de la selle turcique, sans doute par ossification du ligament interclinoïdien.

Comparé aux valeurs conventionnelles il existe un net retard du développement somatique : à 4 ans 1/2 ce garçon pèse 12,200 kg et mesure 0,92 m (au lieu des valeurs moyennes : 16 kg et 1 m). Son tour de tête est de 46,5 cm (au lieu de 49). Mais le père et la mère (normaux) mesurent respectivement 1,63 et 1,49 m; et la sœur normale elle aussi, pèse à 6 ans 16,200 kg et mesure 1,06 m seulement.

Enfin le quotient intellectuel (Q_l = 0,89) révèle un retard léger mais réel, bien qu'il faille tenir compte des difficultés de langage et de l'instabilité de l'enfant.

Examen chromosomique. — L'utilisation de la méthode de culture de fibroblastes et d'analyse chromosomique précédemment décrite (Lejeune, Turpin et Gautier) [4] a permis de décompter régulièrement dans les cellules de cet enfant 45 chromosomes, au lieu du nombre normal de 46. Les

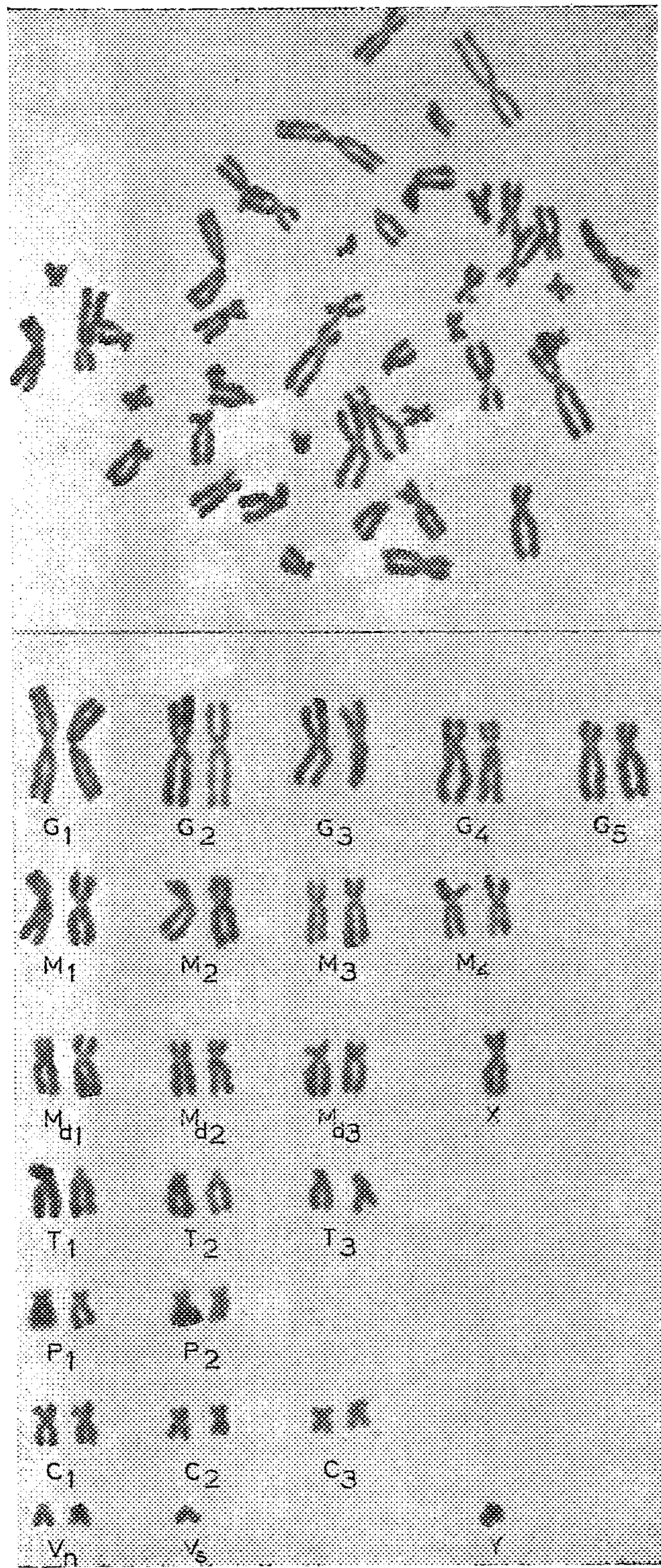


Fig. 1. — Cellule et caryotype d'un cas de polydysspondylie à 45 chromosomes (remarquer le prolongement anormal du premier télocentrique T_1, et l'absence d'un v_s).

résultats concordants de trois biopsies différentes sont résumés ci-dessous, seules les cellules « parfaites » (Lejeune, Gautier et Turpin) [2] étant prises en considération.

	Comptage sur dessins.			Photos et caryotype.			
	44.	45.	46.	44.	45.	46.	Total.
Biopsie du 15 janvier 1959 (côté gauche)...........	-	7	-	-	5	-	12
Biopsie du 20 mai 1959 (côté gauche)...........	-	5	-	-	4	-	9
Biopsie du 20 mai 1959 (côté droit).............	-	6	-	-	5	-	11
		18			14		32

Ces 33 cellules et, plus précisément, les 14 caryotypes révèlent l'absence d'un petit télocentrique du type v_s, les groupes G, M, M_d, P et C étant morphologiquement normaux (*cf.* Lejeune, Turpin, Gautier) [3].

L'hypothèse d'une absence du v_s par non-disjonction pourrait être envisagée si l'on ne constatait régulièrement sur l'un des télocentriques, T_1, la présence d'un petit segment fortement coloré au lieu et place des petits bras hétérochromatiques habituels (*fig.* 1, T_2 et T_3).

Ces deux constatations, absence d'un v_s et présence d'un segment anormal sur un T_1, évoquent un remaniement chromosomique [fusion centromérique de ces deux chromosomes (?)].

Au total, il s'agit d'une anomalie certaine (45 chromosomes au lieu de 46) résultant peut être d'un remaniement, avec ou sans perte de substance chromosomique.

Il semble plausible que l'anomalie chromosomique soit la cause du syndrome clinique, mais aucune démonstration directe de ce fait ne peut être actuellement apportée.

(1) J. Lejeune, Mlle M. Gautier et R. Turpin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.
(2) J. Lejeune, Mlle M. Gautier et R. Turpin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1721.
(3) J. Lejeune, R. Turpin et Mlle M. Gautier, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 143, nos 11 et 12, 1959, p. 256-265.
(4) J. Lejeune, R. Turpin et Mlle Gautier, *Annales de Génétique*, no 2, 1959.

(*Chaire d'Hygiène et Clinique de la 1re Enfance et Institut de Progénèse, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la chlorpromazine sur l'activité métabolique des acides nucléiques de cellules tumorales et de leurs mitochondries.* Note de MM. **Albert-Jean Rosenberg**, **David Szafarz** et **Lucien Wyssmann**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La chlorpromazine, injectée dans la cavité intrapéritonéale d'un rat porteur d'hépatome ascitique, bloque l'activité métabolique de l'ADN des cellules néoplasiques, tandis qu'elle ne touche que faiblement le renouvellement de l'ARN. Dans l'ARN des mitochondries d'un épithélioma atypique de rat, l'incorporation *in vitro* de ^{32}P est inhibée de manière plus importante.

La chlorpromazine inhibe la glycolyse aérobie et anaérobie des cellules d'un hépatome ascitique de rat (1) et empêche le développement de ce même hépatome *in vivo* (2). En inhibant la glycolyse, qui constitue une source d'énergie indispensable à l'activité synthétique intense de la cellule néoplasique, nous avons étudié l'action de cette substance sur le métabolisme des acides nucléiques, dont l'intervention dans tous les processus de croissance et de synthèse est bien connue. Nous avons examiné en particulier l'importance de cette action sur les deux types d'acides nucléiques (ribonucléique) ARN et (désoxyribonucléique) ADN, en fonction du temps après l'injection de l'inhibiteur, dans le cas de l'hépatome expérimental adapté à la croissance ascitique *in vivo*, et sur l'ARN des mitochondries d'un épithélioma atypique (épithélioma T 8 de Guérin) en fonction de sa concentration.

Les détails techniques seront donnés dans une publication ultérieure. Pour les expériences sur les cellules ascitiques, la chlorpromazine a été injectée en une fois à la dose de 5 mg dans la cavité intrapéritonéale au moment de l'activité mitotique maximale. Après des intervalles de temps variables, on a injecté une solution d'orthophosphate radioactif, dont on mesure ensuite l'incorporation dans l'ARN et l'ADN après séparation et purification. Quant aux expériences *in vitro* sur les mitochondries isolées, nous mesurons l'incorporation dans l'ARN en fonction de la concentration de chlorpromazine dans le milieu d'incubation.

Nous avons rassemblé dans le tableau I l'essentiel des résultats relatifs aux expériences *in vivo* sur l'hépatome ascitique. Les taux de renouvellement des deux acides nucléiques, ARN et ADN, ont été comparés à ceux obtenus pour un témoin non traité à la chlorpromazine, et qu'on pose égaux à l'unité.

On constate que, aussi bien 2 h que 16 h après l'injection de chlorpromazine, l'inhibition est plus forte pour l'ADN (68 et 51 %) que pour l'ARN global (30 et 40 %). A partir de 22 h, la chlorpromazine n'a presque plus d'effet sur l'activité métabolique de l'ARN et après 28 h, elle est pratiquement redevenue normale; tandis que l'ADN semble avoir un taux de renouvellement plus élevé (120 %) que le témoin déjà après 22 h.

TABLEAU I

Taux de renouvellement des acides nucléiques à différents intervalles après l'injection de chlorpromazine.

Heures.	ADN.	ARN.
0	1,00	1,00
2	0,32	0,70
16	0,49	0,60
22	1,20	0,89
28	–	0,98

TABLEAU II.

Taux de renouvellement de l'ARN des mitochondries en fonction de la concentration de chlorpromazine.

Concentration de chlorpromazine.	Renouvellement de l'ARN.
0	1,00
5.10^{-4} M	0,51
2.10^{-3} M	0,14
1.10^{-2} M	0,04

L'incorporation de ^{32}P dans les acides nucléiques étant probablement due pour la majeure partie à leur synthèse, l'action de la chlorpromazine *in vivo* se manifeste donc par un blocage rapide et important de la division cellulaire (ADN) et une inhibition plus faible de la synthèse d'ARN. Cet effet est probablement secondaire à l'inhibition de la glycolyse.

La chlorpromazine inhibe l'activité mitotique du noyau, tandis que la synthèse des protéines, dans la mesure où elle dépend de l'activité de l'ARN, n'est que plus faiblement touchée. On pourrait donc admettre que nous avons dans la chlorpromazine une substance capable de dissocier l'activité mitotique et la synthèse protéique.

Mais il ressort aussi de nos résultats que l'action de la chlorpromazine est fugace, son inactivation et son élimination par l'organisme se faisant très rapidement. Ceci confirme les observations antérieures ([2]), selon lesquelles l'injection de faibles quantités une fois en 24 h n'a pas d'effet sur le développement de l'ascite.

D'autre part, il nous a paru intéressant d'étudier cet effet de la chlorpromazine dans un organite n'ayant comme source d'énergie que les phosphorylations oxydatives, à savoir les mitochondries isolées d'un épithélioma atypique de rat. Nous avons étudié parallèlement la pénétration de l'orthophosphate dans les mitochondries et son incorporation dans leur ARN.

En ce qui concerne la perméabilité, on constate que l'inhibiteur a un effet diphasique : aux faibles concentrations (jusque 2.10^{-3} M), il active

la pénétration de l'orthophosphate au travers de la membrane mitochondriale, avec un maximum d'activation à 5.10^{-4} M (+ 73 %); aux concentrations supérieures, au contraire, il l'inhibe de plus en plus.

Quant à l'incorporation de ^{32}P dans l'ARN, le tableau II montre, comme dans le cas *in vivo*, mais de manière bien plus importante, la chlorpromazine inhibe le renouvellement de l'acide nucléique, bien que celui des nucléotides acidosolubles ne soit pas affecté, quelle que soit la concentration de chlorpromazine. Il semble donc que cette dernière empêche la polymérisation des précurseurs de l'ARN par son action primaire de découplage des phosphorylations oxydatives.

La chlorpromazine a donc une action quantitativement différente sur l'incorporation de ^{32}P dans l'ARN dans le cas d'une particule subcellulaire comme la mitochondrie et dans celui d'une cellule entière. Cette différence pourrait être due à la teneur relativement faible de la mitochondrie en ARN et au fait qu'elle est le siège exclusif de la respiration.

(1) A. ANDREJEW et A. J. ROSENBERG, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 237.
(2) A. ANDREJEW et A. J. ROSENBERG, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 320.

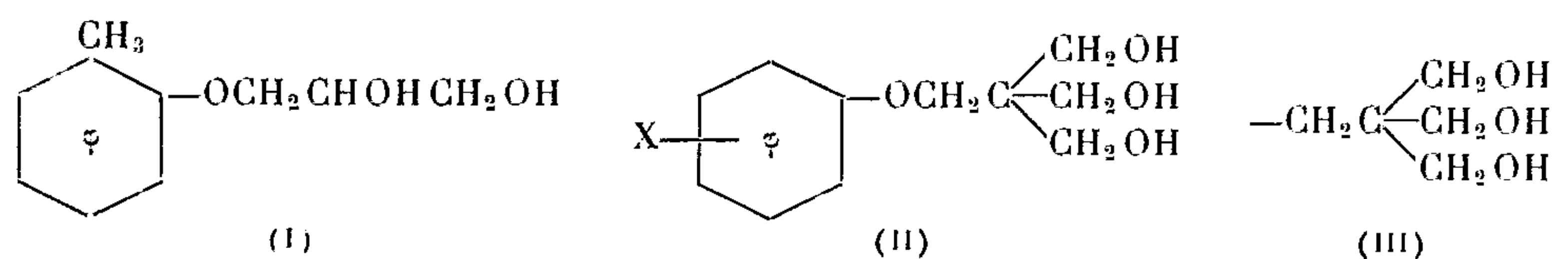
(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire des Nucléoprotéides, et C. N. R. S., 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur de nouveaux éthers polyhydroxylés de quelques phénols. Étude chimique et pharmacologique.* Note de MM. **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs préparent de nouveaux éthers-oxydes de quelques phénols et du pentaérythritol dont ils étudient quelques propriétés pharmacodynamiques qu'ils comparent à celles du crésoxypropanediol.

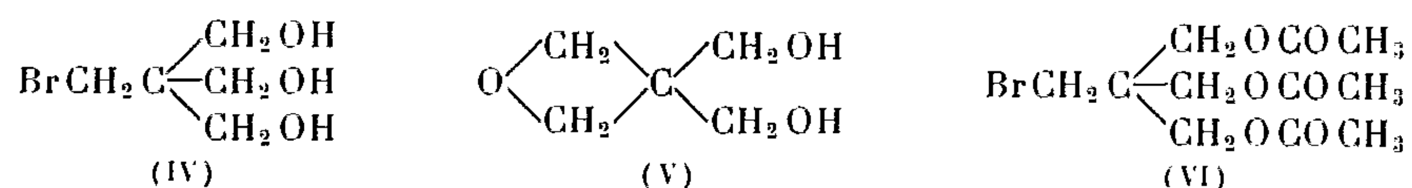
L'orthocrésoxypropanediol (I) possède des propriétés pseudocurarisantes attribuées à une action médullaire dépressive.

Nous nous sommes proposé de préparer de nouveaux éthers hydroxylés de phénols (II) susceptibles de posséder un pouvoir du même ordre en remplaçant le radical glycéryl par le radical pentaérythrityl (III).



Bien que la monobromhydrine (IV) du pentaérythritol décrite par Beyaert et Hansens ([1]) soit d'un accès facile, elle ne permet pas de préparer les éthers (II). En effet, quelles que soient les conditions opératoires choisies, le phénate alcalin agit sur (IV) pour conduire à l'oxétanne (V), de même si l'on opère en présence de pyridine.

Si l'on part du dérivé acétylé (VI) on obtient quantitativement l'acétate de phényle et l'oxétanne.



Toutefois les éthers (II) s'obtiennent dans de bonnes conditions en faisant réagir l'oxétanne (V) préparé selon la méthode de Pattison ([2]) sur le phénate de potassium en milieu aqueux en tube scellé à 190-200°. Les éthers sont purifiés, soit par recristallisation dans le benzène ou l'eau, soit par distillation sous vide poussé.

Ce sont des substances cristallines solubles dans les alcools méthylique et éthylique, le chloroforme, le dioxane, l'eau à chaud et le benzène à chaud, peu solubles dans l'eau et le benzène à température ordinaire.

Dans le tableau ci-après nous portons les constitutions de six de ces éthers. Nous en avons étudié quelques propriétés pharmacodynamiques comparativement à celles du crésoxypropanediol : toxicité, pouvoir paralysant musculaire, action sédative médullaire. Bien que ne pouvant être considérés comme des curarisants puisque agissant non au niveau de la plaque

motrice, mais du neurone intercalaire bulbomédullaire, leur action relaxante peut être appréciée sur la chute de la tête du Lapin ([3]).

Quant à leur action sédative médullaire, elle a été recherchée par les effets antistrychnine, appréciation de la dose intrapéritonéale protégeant 50 % des souris recevant par la même voie 15 mn plus tard une dose 100 % mortelle (DL 100) de sulfate de strychnine ([4]). L'observation de la survie étant notée 1 h après l'injection de strychnine.

La DL 100 de sulfate de strychnine par voie intrapéritonéale entraînant la mort en 10 mn est de 2,5 mg/kg.

$Ar-OCH_2.C.(CH_2OH)_3$.

N° conventionnel.	Ar =	F (°C).	Toxicité DL 50 (i/v) Souris (mg/kg).	Chute de tête Lapin (mg/kg).	Protection dose mortelle strychnine (mg/kg) Souris.
1500 H. C.	C_6H_5-	89	550	242	-
1501 H. C.	$o\text{-}CH_3.C_6H_4-$	110	310	60	250
1502 H. C.	$m\text{-}CH_3.C_6H_4-$	53	280	-	-
1503 H. C.	$p\text{-}CH_3.C_6H_4-$	89	470	133	400
1504 H. C.	$o\text{-}Cl.C_6H_4-$	66	210	73	>180
1505 H. C.	$o\text{-}CH_3O.C_6H_4-$	83	610	214	>600
Crésoxy propanediol.	-	70	175	45	125

L'examen du tableau nous montre, que sans avoir l'activité du crésoxypropanediol ces corps ne sont pas dépourvus d'intérêt. Deux d'entre eux, 1501 et 1503 H. C., ont des rapports de doses (activité/toxicité) plus favorables que l'étalon choisi aussi bien au point de vue relaxant musculaire que sédatif médullaire.

(1) M. Beyaert et M. Hansens, *Naturw. Tidschr.*, 22, 1940, p. 249.

(2) D. Pattison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3455.

(3) Pour les détails techniques (*voir* J. Cheymol, *Thérapie*, 12, 1957, p. 321-356).

(4) A l'exception du 1505 H. C. soluble dans l'eau, le crésoxypropanediol et les cinq autres corps sont dissous dans un mélange de : urée, 60 g; éthanol à 90°, 52 ml; eau distillée q. s. p. 400 ml; mélange dont la toxicité et les effets propres ont été recherchés.

(*Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de médecine, Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Intervention bactérienne dans la dégradation des temples d'Angkor (Cambodge).* Note (*) de MM. **Jacques Pochon**, **Pierre Tardieux**, Mmes **Jacqueline Lajudie** et **Madeleine Charpentier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au niveau de certaines lésions des pierres des temples Khmer, caractérisées par leur haute teneur en sulfates, des *Thiobacillus* ont été mis en évidence, pouvant jouer un rôle dans leur genèse.

Le rôle de micro-organismes dans certains phénomènes de dégradation des pierres des monuments a déjà été mis en évidence par l'un de nous ([1]); il s'agit de lésions caractérisées par leur aspect (à une certaine profondeur sous une couche superficielle qui peut être apparemment saine), par leur type chimique (haute teneur en $CaSO_4$) et par leur localisation (zones maintenues presque constamment humides). Au niveau de ces lésions on trouve des *Thiobacillus*, oxydant les composés réduits du soufre en sulfates. Ces constatations avaient été faites sur pierre calcaire, sous climat tempéré humide (surtout bassin parisien), en zones urbaine et agricole.

Des lésions, de types variés, ayant été notées sur les temples Khmer d'Angkor, l'analyse chimique et bactériologique de prélèvements nous a permis des constatations très précises ([2]).

Ces prélèvements, après broyage aseptique, ont été ensemencés dans un milieu salin, sans carbone organique, sous atmosphère contenant un peu de H_2S (dont l'oxydation doit fournir aux *Thiobacillus* l'énergie nécessaire pour la réduction et l'utilisation de CO_2 et des carbonates). Après un mois de culture à 28°, les tubes sont testés pour la présence de $SO_4^{=}$ ($BaCl_2$ en milieu chlorhydrique) et examinés au microscope pour recherche bactérienne. Enfin, dans tous les prélèvements, ainsi que dans un témoin (grès sain), nous avons dosé $CaSO_4$ (méthode de Fiske à la benzidine).

Le grès témoin ne contient que très peu de sulfates (1,3 mg/g) et une quantité assez importante de carbonates; il ne donne aucune culture de Thiobacilles.

Les autres prélèvements peuvent être classés en deux groupes :

a. Teneur en $CaSO_4$ élevée (de 45 à 90 mg/g); présence de Thiobacilles dans les cultures, caractérisés par leur morphologie et la formation de $CaSO_4$ dans le milieu.

b. Teneur en $CaSO_4$ faible (4 mg/g); absence de Thiobacilles et de formation de $CaSO_4$ dans les cultures.

Au premier groupe correspondent des lésions caractérisées par une zone pulvérulente sous parement de grès se détachant par plaques entières; des lésions destructrices de statues qui semblent « fondre » littéralement.

Au second groupe correspondent des lésions caractérisées par une mince couche noire superficielle.

Les lichens et mousses prélevés sur pierre intacte ne semblent pas contenir de Thiobacilles.

S'il est encore difficile, au stade actuel de nos recherches, de décrire entièrement un mécanisme d'attaque de la pierre (origine du soufre réduit ?), il est cependant vraisemblable que, sur grès d'Angkor, comme sur calcaire de la région parisienne, les micro-organismes interviennent dans la détermination de certains types précis de lésions.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 695; 226, 1948, p. 188; 228, 1949, p. 348; 231, 1950, p. 1584; *Chimie et Industrie*, 65, 1951, p. 496.

(2) Recherches effectuées sur la demande de M. R. Triau, directeur de l'Institut Pasteur du Cambodge, qui a fait les prélèvements et nous les a adressés.

VIROLOGIE. — *Purification partielle du facteur viral induisant les tumeurs provoquées artificiellement chez* Pieris brassicæ (*Insecte lépidoptère*). Note (*) de Mlle **Colette L'Hélias**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une série d'expériences ([1]), il a été possible de déterminer artificiellement la formation de tumeurs chez *Pieris brassicæ*. Les mélanomes n'apparaissent que dans des conditions bien déterminées qui sont la déficience de l'hormone de métamorphose d'une part (en l'occurrence l'état de diapause hivernale), et d'autre part l'apport en excès de facteurs de croissance d'une nature voisine des facteurs photosensibles identifiés dans le cerveau ([2]). Le mécanisme d'action de ce complexe facteur de diapause + hormone de différenciation bloquée ou à action déviée peut être envisagé selon trois voies différentes :

1° L'acide folique provoque la formation de nodules mélaniques;

2° La substance chimique peut avoir réactivé un virus latent, intégré à son hôte, peut-être sous la forme de provirus;

3° Le facteur de croissance + le facteur de diapause paralysant la régulation de la croissance ont provoqué un remaniement des microsomes et l'apparition de particules envahissantes par une réaction en chaîne cancérigène.

L'ultrafiltration sur bougie 5 L 5 de broyats d'animaux porteurs de tumeurs (ayant subi une injection d'acide folique un mois auparavant) permet d'éliminer la première hypothèse. Les hôtes injectés avec le filtrat ont succombé 3 semaines à 2 mois après, porteurs de nouvelles tumeurs. Il s'agirait donc d'un virus transmissible. La distinction entre un virus latent et la formation spontanée d'un virus cancérigène est plus malaisée à établir. L'ultracentrifugation a permis d'isoler divers éléments cellulaires qui, réinjectés à de nouvelles chrysalides, ont pu révéler la fraction cellulaire infectieuse ([3]). Ces dernières ont reçu tantôt des centrifugats de chrysalides témoins, qui avaient été injectées d'une solution de saccharose, tantôt les broyats de chrysalides traitées à l'acide folique un mois auparavant et qui présentaient un syndrome de cancérisation avancé. A l'encontre des témoins, les animaux traités avec des broyats de tumeurs artificielles succombent, dans un espace de 3 semaines à 2 mois, à de nouvelles tumeurs. Les premiers décès sont dus sans doute à des bactéries, à la suite d'une contamination possible du prélèvement par le contenu du tube digestif. De toutes façons, ces infections se déclarent presque immédiatement.

Si l'on examine les fractions soumises à de grandes accélérations, où les bactéries ont été éliminées, on constate que : 1° seules les chrysalides traitées donnent des tumeurs; 2° l'apparition de ces tumeurs suit une courbe ascendante, il y a enrichissement de l'activité infectieuse; 3° l'acti-

vité infectieuse à 26 000 g paraît égale dans le surnageant et le culot, ce qui semble prouver qu'on approche du sommet de la courbe en cloche. Le nombre d'animaux éprouvés est trop faible pour qu'on puisse conclure de façon absolue sur ce point. Mais à cette vitesse de centrifugation, les microsomes sont rassemblés; il ne peut donc s'agir que d'un virus; 4° les résultats d'injection de centrifugats très infectieux à la fin du 4e mois de la diapause apportent une preuve supplémentaire de la compétition des deux séries de réactions métamorphogène ou cancérigène. Une variation dans le rapport

$$\frac{\text{hormone de croissance} + \text{acide folique}}{\text{facteur de diapause}}$$

provoque un résultat très net. En effet, 5 jours après l'injection, on constate l'éclosion d'un papillon. Dans ce cas, le facteur de diapause n'a plus eu d'action, seul l'acide folique est entré en jeu pour activer le cerveau et la glande prothoracique et déclencher la métamorphose qui précède de plus d'un mois celle des témoins. Dans les 24 autres chrysalides, le facteur de diapause qui a perdu de sa puissance gêne cependant encore la métamorphose. Seuls la tête et le thorax adultes se forment. Le facteur de diapause paraît se concentrer dans l'abdomen qui reste larvaire et présente des mélanomes identiques à ceux obtenus en hiver. Le facteur de diapause qui devrait peut-être s'accumuler dans les tubes de Malpighi se trouve encore en quantité trop forte pour que la réaction soit normale et provoque les deux réactions en même temps, métamorphose d'un côté, près des organes qui sécrètent les hormones de croissance et cancérisation de l'autre, près des tubes de Malpighi qui attirent le facteur de diapause en excédant pour l'éliminer mais se trouvent saturés.

Les acides nucléiques de ces centrifugats ont été étudiés par mesures spectrophotométriques après extraction et fractionnement par la technique de Ceriotti. Chez les témoins, la teneur en acides nucléiques se maintient constante pendant toute la diapause hivernale, et une nouvelle synthèse de l'acide désoxyribonucléique (ADN) n'apparaît qu'au moment où la métamorphose s'amorce au 5e mois, le rapport ARN/ADN passe de 0,8 à 1 pour le broyat total. Les chrysalides traitées ne présentent pas de variations notables de ce rapport, cependant l'augmentation de l'ADN dans le culot à 1000 g est marquée dès le 1er mois. Elle se trouve compensée par l'augmentation légère du surnageant si bien que le rapport ARN/ADN n'est pas modifié. Les broyats de chrysalides traitées soumis à de grandes accélérations montrent des variations beaucoup plus frappantes. Les acides nucléiques des dernières fractions soumis à une accélération de 26 000 g subissent une augmentation de 200 à 300 %. Les rapports ARN/N et ADN/N montrent de manière frappante une augmentation beaucoup plus forte dans les fractions lentes que dans les fractions à sédimentation rapide. L'augmentation de ces dernières fractions prouve qu'il y a une

synthèse très active de l'ARN et l'ADN par les animaux traités par le facteur inducteur de tumeur à ce niveau, ce qui est en faveur d'un détournement des éléments de croissance normale au profit d'éléments cancérigènes. Cette localisation de l'activité infectieuse se situant autour d'une zone de sédimentation de 26 000 g et l'augmentation parallèle de la synthèse de l'ARN et de l'ADN à ce niveau viennent renforcer l'hypothèse de la formation artificielle d'un virus, peut-être par remaniement des éléments cytoplasmiques, à partir des « microsomes » détournés de leur fonction de synthèse d'un acide nucléique normal.

Des mélanomes spontanés chez les Drosophiles ont été décrits par Stark et Russel. F. Friedman, L. Burton et H. K. Mitchell ont pu isoler un facteur de tumeur par ultracentrifugation de Drosophiles porteuses de mélanomes. Les caractéristiques de ce facteur font aussi penser à un virus; virus lié à une déficience de l'hormone de métamorphose, comme dans les Piérides dont la glande de Toyama est inhibée par le facteur de diapause, puisque Burdette (1954) observe que l'apparition de ces tumeurs a lieu dans une souche de Drosophiles à anneau de Weissmann déficient dont les mélanomes diversement localisés apparaissent surtout dans des pupes incapables de continuer leur métamorphose. Si l'on peut parler de multiplication de particules à haute teneur en ARN et ADN, peut-on parler d'autoduplication de particules cytoplasmiques ou d'un virus latent ?

La seule conclusion, possible pour le moment, est que dans les conditions réalisées, c'est-à-dire présence simultanée d'un facteur de croissance surabondant, l'acide folique, et d'un facteur de diapause inhibant l'hormone de métamorphose, on provoque l'apparition de particules cytoplasmiques infectieuses capables de retransmettre des tumeurs.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) C. L'Hélias, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1114; 244, 1957, p. 1678.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1959.

(*Suite.*)

Cinq parasitologistes méconnus, par P. Huard et Jean Théodoridès. Extrait de la *Biologie Médicale*, numéro hors série, 1959, Paris; 1 fasc. 24 cm.

Some examples of french aeronautical research Wright brothers memorial lecture 1958, by Maurice Roy. Reproduction avec l'autorisation du *Journal of the aeronautical Sciences* de la conférence prononcée à Washington, Cleveland, Dallas, Los Angeles en 1958; 1 fasc. 27 cm.

Akademia navouk Belaruskai narys gistoryi i Dzeinasch (Académie des sciences de Bielorussie. Essai d'histoire), par V. F. Kouprevitch. Minsk, 1958; 1 vol. 23cm.

Institut energetiki Akademii nauk BSSR. *Polouprovodnikovye termosoprotivlenija*, par I. F. Volochin, A. S. Kasperovitch, A. G. Chachkov. Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Bielorussie, 1959; 1 vol. 23 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 246 : *Mouvements et observations des satellites artificiels*, par Paul Muller. — n° 247 : *Lumière du ciel nocturne*, par Jean Dufay. — n° 248 : *Les modifications expérimentales du développement sexuel de l'embryon des mammifères*, par Albert Raynaud. — Série D, n° 59 : *Gabriel Cramer* (1704-1752) *et ses correspondants*, par Pierre Speziali. — n° 61 : *Les concepts de lutte pour l'existence et de sélection naturelle en* 1858 : *Charles Darwin et Alfred Russel Wallace*, par Georges Canguilhem. — n° 62 : *L'école mathématique baloise des Bernoulli à l'aube du XVIIIe siècle*, par J. O. Fleckenstein; 6 fasc. 18 cm.

Extraits de *Contributions from the Botanical Laboratory of the University of Pennsylvania*, vol. IV, n° 2 : *On the production of new cell formations in plants*, by W. Randolph Taylor. — Vol. V, n° 2 : *A morphological and cytological study of reproduction in the Genus acer*, by W. Randolph Taylor, 2 fasc. 25 cm.

A method of demonstrating the sheath structure of a Desmid, by W. Randolph Taylor, in *Transactions of the American microscopical Society*, Vol. XL, n° 2, 1921; 1 tirage à part 23 cm.

Extraits de *The American journal of Botany*. Vol. VIII, n° 10, 1921 : *The Embryogeny of Cyrtanthus parviflorus Baker*, by W. Randolph Taylor. Vol. XI, 1924 : *Cytological studies on Gasteria*. I. *Chromosome shape and individuality* et vol. XII, n° 4, 1925. II. *A Comparison of the Chromosomes of Gasteria, Aloë, and Haworthia*. Vol. XVIII, n° 5, 1931. III. *Chromosome structure during microsporogenesis and the postmeiotic mitosis*, by W. Randolph Taylor. Vol. XII, n° 4, 1925 : *The chromosome morphology of Velthemia, Allium and Cyrtanthus*, by W. Randolph Taylor. Vol. XII, 1925 : *Chromosome constrictions as distinguishing characteristics in Plants*, by W. Randolph Taylor. Vol. XIII, n° 3, 1926 : *Chromosome, Morphology in Fritillaria, Alstrœmeria,*

Silphium and other genera, by W. Randolph Taylor. Vol. XV, n° 10, 1928 : *A species of* Acrothrix *on the Massachusetts Coast*, by W. Randolph Taylor. *The Phytoplankton of some Arizona pools and lakes*, by W. Randolph Taylor, H. S. Colton, Vol. XVI, 1929 : *Notes on algae from the tropical Atlantic Ocean*, by W. Randolph Taylor. — *The marine algae of the Southwestern Peninsula of Hispaniola*, by W. Randolph Taylor, C. H. Arndt. Vol. XVII, 1930 : *Algae collected by the Hassler, Albatross and Schmitt expeditions. I. Marine algae from Brazil*, by W. Randolph Taylor. — *Note on marine algae from Sao Paulo, Brazil*, by W. Randolph Taylor. Vol. XIX, 1932 : *Notes on the* Genus Anabænopsis, by W. Randolph Taylor. Vol. XXII, 1935 : *Alpine Algae from the Santa Marta Mountains Colombia*, by W. Randolph Taylor; 15 fasc. 26 cm.

Organization of heterotypic Chromosomes, by W. Randolph Taylor, in *Science*, Vol. LVI, n° 1457, 1922; 1 tirage à part 24,5 cm.

Extraits de *The Botanical Gazette*, vol. LXXIV, n° 4, 1922 : *Recent studies of Phæophyceae and their bearing on classification*, by W. Randolph Taylor. Vol. LXXVIII, n° 2, 1924 : *The smear method for plant cytology*, by W. Randolph Taylor; 2 tirages à part 24 cm.

Bryophyte herbarium of the University of Pennsylvania, by W. Randolph Taylor, in *The Bryologist*, vol. XXVI, 1923; 1 tirage à part 24 cm.

Extraits de *Rhodora, Journal of the New England Botanical Club*, vol. 23, 1921 : *Additions to the flora of mount desert, Maine*, by W. Randolph Taylor. *Notes from the Woods hole laboratory*, 1921, by I. F. Lewis, W. Randolph Taylor. Vol. 24, 1922 : *Notes on some algae from british Columbia*, by W. Randolph Taylor. Vol. XXVI, 1924 : *Further notes on british Columbia Algae*, by W. Randolph Taylor. *The Flora of Penikese, fifty years after*, by I. F. Lewis. Vol. 29, 1927 : *Notes on some freshwater algae from New-Foundland*, by W. Randolph Taylor, John M. Fogg, Jr. Vol. 30, 1928 : *Notes from the Woods hole laboratory*, 1928, by I. F. Lewis, W. Randolph Taylor. Vol. 35, 1933 : *Notes from the Woods hole laboratory*, 1932, by I. F. Lewis, W. Randolph Taylor. *Epidemic among Zostera Colonies*, by W. Randolph Taylor. Vol. 43, 1941 : *Reappearance of rare new England marine algae*, by W. Randolph Taylor; 10 tirages à part 24 cm.

Extraits de *Hydrobiologia acta hydrobiologica, limnologica et protistologia*, vol. III, n° 2, 1951 : *Structure and Reproduction of Chrysophaeum Lewisii*, by W. Randolph Taylor. *Structure and Taxonomic Status of Trichogloea Herveyi*, by W. Randolph Taylor. Den Haag, 1951; 2 fasc. 24 cm.

Extraits de *Carnegie Institution Year Book*, n° 23, 1924 : *Report on the Marine Algae of the Dry Tortugas*, by W. Randolph Taylor. N° 24, 1925 : *Observations Upon the Food of Certain Tortugas Fishes*, by W. H. Longley, W. L. Schmitt, W. R. Taylor. — *Second Report on the marine algae of the dry Tortugas*, by W. Randolph Taylor. N° 25, 1925-1926 : *Third Report on the marine algae of the dry Tortugas*, by W. Randolph Taylor; 4 tirages à part 25 cm.

Extraits de *Revue algologique*, n° 2, 1925 : *The Marine flora of the dry Tortugas*, by W. Randolph Taylor. N° 5, fasc. 3-4, 1930 : *A synopsis of the marine algae of Brazil*, by W. Randolph Taylor; 2 fasc. 25 cm.

The Alpine algal vegetation of the mountains of British Columbia, by W. Randolph Taylor, in *Proceedings of the Academy of natural Sciences of Philadelphia*, vol. LXXX, 1928; 1 fasc. 27 cm.

Alpine algal flora of the mountains of British Columbia, by W. Randolph Taylor, in *Ecology*, vol. IX, n° 3, 1928; 1 fasc. 27 cm.

Observations of Amœbidium parasiticum Cienkowski, by W. Randolph Taylor, in *Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society*, vol. 44, n° 1, 1928; 1 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *Proceedings of the international Congress of Plant Sciences*, vol. 1 et 2, 1929 : *Chromosome structure in mitosis and meiosis. — Remarks following professor Otto Heilborn's paper*, by W. Randolph Taylor; 2 tirages à part 24,5 cm.

Notes on the marine algae of Florida, by W. Randolph Taylor, in *Bulletin of the Torrey Botanical Club*, 56, 1929; 1 fasc. 23 cm.

General botanical microtechnique, by W. Randolph Taylor, in *Stain Technology*, vol. 6, 1931; 1 fasc. 23,5 cm.

Notes on new or little-known marine algae from Brazil, by M. A. Howe, W. R. Taylor, in *Brittonia*, vol. 1, n° 1, 1931. New-York, Botanical Garden; 1 fasc. 25 cm.

Methods for collection and Ftudy of Fresh-water algae, by W. Randolph Taylor, in *The journal of the Michigan Schoolmasters' Club*. Ann Arbor, University of Michigan, 1933; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Papers of the Michigan Academy of Science, Arts and Letters*, vol. XVII, 1932, et vol. XXI, 1935 : *Notes on algae from the tropical Atlantic Ocean*. II et III by W. Randolph Taylor. Vol. XIX, 1933. *The fresh-water algae of Newfoundland*, Part I et II, by W. Randolph Taylor. Vol. XXII, 1936 : *Notes on North Atlantic marine algae*. I, by W. Randolph Taylor. Vol. XXIV, 1938 et vol. XXXI, 1945 : *Algae collected by the Hassler, Albatross, and Schmitt expeditions*. II. *Marine algae from Uruguay, Argentina, the Falkland Islands, and the strait of Magellan*. III. *Marine algae from Peru and Chile*, by W. Randolph Taylor. Vol. XXVI, 1940 : *Notes on the marine algae of Texas*, by W. Randolph Taylor. Vol. XXVIII, 1942 : *Marine algae from Haiti collected by H. H. Bartlett in* 1941, by W. Randolph Taylor. Vol. XXXVI, 1950 : *Reproduction of* Acrosymphyton *Caribaeum*, by W. Randolph Taylor. Vol. XXXVII, 1951 : *Bermudian Marine Vaucherias of the section Piloboloideae*, by W. Randolph Taylor, Albert J. Bernatowicz. Vol. XXXVIII, 1952 : *The relation of* Dichotomosiphon Pusillus *to the algal* genus *Boodleopsis*, by W. Randolph Taylor, Aylthon B. Joly, Albert J. Bernatowicz. Vol. XXXIX, 1954 : *Distribution of marine algae in the Gulf of Mexico*, by W. Randolph Taylor. Vol. XL, 1955 : *Notes on algae from the tropical Atlantic Ocean*, IV, by W. Randolph Taylor; 14 fasc. 23,5 cm.

Marine algae from the Yucatan Peninsula, by W. Randolph Taylor, in *Carnegie Institution of Washington Publication*, n° 461, 1935; 1 fasc. 25 cm.

Phytoplankton of Isle royale, by W. Randolph Taylor, in *Transactions of the microscopical Society*, vol. LIV, n° 2, 1935; 1 fasc. 24 cm.

Phaeaphycean life-histories in relation to classification, by W. Randolph Taylor, in *Botanical Review*, vol. 2, 1936; 1 fasc. 22,5 cm.

Marine algae of the Northeastern coast of north America, by William Randolph Taylor. Illustrated by Chin-Chih Jao. Ann Arbor, University of Michigan Press, 1937; 1 vol. 24 cm.

Fresh-Water Algae from the Peten District of Guatemala, by W. Randolph Taylor, in *Botaniska Notiser* 1939; 1 fasc. 23,5 cm.

Algae collected on the presidential cruise of 1938, by W. Randolph Taylor. Washington, The Smithsonian Institution, 1939; 1 fasc. 24,5 cm.

Marine algae from Long Island, by W. Randolph Taylor, in *Torreya*, 40, 1940; 1 fasc. 23 cm.

Marine algae of the Smithsonian-Hartford expedition to the West Indies, 1937, by W. Randolph Taylor, in *Contributions from the U. S. National Herbarium*, vol. 28, Part. 3. Washington 1940; 1 fasc. 24 cm.

Tropical marine algae of the Arthur Schott herbarium, by W. Randolph Taylor. Chicago, *Field Museum of natural history*, vol. 20, nº 4, 1941; 1 fasc. 24 cm.

Allan Hancock Atlantic expedition, Report number 2. *Caribbean marine algae of the Allan Hancock expedition* 1939, by W. Randolph Taylor. Los Angeles, Calif., The University of southern California Press, 1942; 1 vol. 23,5 cm.

Instructions to naturalists in the armed forces for botanical Field Work. Nº I. *The collecting of Seaweds and freshwater algae*, by W. Randolph Taylor. Ann Arbor, 1944; 1 fasc. 21 cm.

William Gilson Farlow promoter of phycological research in America 1844-1919, by W. Randolph Taylor, in *Farlowia*, vol. 2, 1945; 1 fasc. 23 cm.

Allan Hancock Pacific expeditions. Vol. 12. *Pacific marine algae of the Allan Hancock expeditions to the Galapagos Islands* (Plates 1-100), by William Randolph Taylor. Los Angeles, The University of Southern California Press, 1945; 1 vol 23,5 cm.

Reproduction of Dudresnaya crassa Howe, by W. Randolph Taylor, in *Biological Bulletin*, vol. 99, nº 2, 1950; 1 tirage à part 25 cm.

Marine algal vegetation of the Marshall Islands in Comparison with other tropical areas, by W. Randolph Taylor, in *Proceedings of the seventh international botanical Congress*, Stockholm, 1950; 1 tirage à part 26 cm.

Plants of Bikini and other Northern Marshall Islands, by William Randolph Taylor. Ann Arbor. The University of Michigan Press, 1950; 1 vol. 24 cm.

Field preservation and shipping of biological specimens, by W. Randolph Taylor, in *Furtox News*, vol. 28, nº 2, 1950; 1 tirage à part 23 cm.

Survey of the marine algae of Bermuda, by W. Randolph Taylor, in *Year Book of the American Philosophical Society for* 1951; 1 extrait 23cm.

Notes on Vaucheria longicaulis Hoppaugh, by W. Randolph Taylor, in *Madroño*, vol. XI. Ann Arbor, 1952, 1 tirage à part, 24 cm.

The algal genus Chrysophaeum, by W. Randolph Taylor, in *Bulletin of the Torrey botanical club*, vol. 79, nº 1, 1952; 1 feuillet 25 cm.

Sketch of the character of the marine algal vegetation of the shores of the gulf of Mexico, by W. Randolph Taylor, in *Fishery Bulletin of the fish and Wildlife service*, vol. 55. Washington, Fish and Wildlife Service, 1954; 1 fasc. 26 cm.

Marine species of Vaucheria at Bermuda, by W. Randolph Taylor, Albert J. Bernatowicz, in *Bulletin of marine science of the Gulf and Caribbean*, vol. 2, nº 2, 1952; 1 fasc. 23cm.

Algae : Non-Planktonic, by Randolph Taylor, in *The Botanical Review*, vol. 20, nºs 6-7, 1954; 1 fasc. 22,5 cm.

Marine algal flora of the Carribean and its extension into neighbouring Seas, by W. Randolph Taylor. Los Angeles, University of southern California Press, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 JUIN 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. **Albert Caquot** s'exprime en ces termes :

Rentrant de Bucarest où j'ai eu à présider la Réunion scientifique internationale de la Normalisation, j'ai été invité par la Section scientifique spécialisée de l'Académie Roumaine qui a bien voulu m'exposer son fonctionnement.

J'apporte son salut cordial à notre Compagnie. Son activité correspond à un organisme qui dirige directement les divers centres de recherche. De grands laboratoires viennent d'être construits, et j'ai pu visiter celui d'Hydraulique et de Mécanique des sols. Ces laboratoires récents, bien outillés, sont en plein essor.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Max-Planck-Festschrift*, 1958, qui contient des articles de nombreux auteurs, parmi lesquels MM. Niels Bohr, Linus Pauling, Victor Ambartsumian et lui-même.

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau le tome V des *Œuvres* de **Pierre Teilhard de Chardin**, intitulé : *L'Avenir de l'Homme.*

M. **Roger Heim** présente, au nom de M. **Roger Gautheret**, un Ouvrage de celui-ci intitulé : *La culture des tissus végétaux. Techniques et réalisations.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Philibert Guinier** :

Pierre Boudy. *Economie forestière Nord-Africaine.* Tome III. *Description forestière du Maroc.* 2e édition revue et augmentée.

L'Académie est informée :

— du 6e Congrès international de The Institute of Management Sciences (T. I. M. S.), qui aura lieu à Paris, du 7 au 10 septembre 1959;

— du 7e Convegno Internationale delle Communicazioni, qui se tiendra à Gènes, Italie, du 5 au 12 octobre 1959;

— de la Darwin Centennial Celebration, organisée par l'Université de Chicago, le 24 novembre 1959;

— de la 7e Assemblée générale et de la 8e Réunion technique de l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature et de ses Ressources, qui auront lieu à Varsovie et Cracovie, du 15 au 24 juin 1960.

M. Abdo Feghali adresse un Mémoire intitulé : *Le problème du lait chez le nourrisson au Liban.*

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Roger Sillans. *Les savanes de l'Afrique centrale. Essai sur la physionomie, la structure et le dynamisme des formations végétales ligneuses des régions sèches de la République Centrafricaine.* Préface de Jean-L. Trochain. Avant-propos du R. P. Charles Tisserant.

2° Les Conférences du Palais de la Découverte. *Phénomènes astrophysiques et événements terrestres,* par M. Giorgio Piccardi.

3° Id. *Leucémies et influences hormonales,* par M. Georges Rudali.

4° *En Haandvaerkets bog fra det* 18. *aarhundrede : Descriptions des arts et métiers,* 1760-1788, af Svend Eriksen.

5° Académie des sciences de Géorgie. N. Ketskhoveli. *Zony koul'tournykh rastenii v Grouzii* (*Zones de cultures de plantes en Géorgie*). *Rezioume* (*Résumé*).

Il signale également un Ouvrage multicopié :

Faculté des sciences de l'Université de Paris. Physique des solides. *Propriétés optiques des semi-conducteurs.* Cours de M. Minko Balkanski.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Le Bétique de la partie occidentale de la Sierra de Filabres (Andalousie), Espagne.* Note (*) de Mlle **Anne Faure-Muret**, MM. **Luis Solé**, **José Maria Fontboté** et **Paul Fallot.**

La Sierra de Filabres, allongée de l'Ouest à l'Est, reproduit avec la même série de micaschistes, l'allure simple de la Sierra Nevada qu'elle relaie en coulisse au Nord-Est. Entre les deux massifs s'ouvre la dépression synclinale en partie colmatée par la « Formation de Guadix » qui unit le bassin de ce nom, dépendance de celui du Guadalquivir, à la région d'Almeria, la ligne de partage des eaux se situant vers la station de Hueneja.

De part et d'autre de cette plaine, large de 4 à 9 km, apparaissent des reliefs (Alquife, Cerro de Juan Canals, Cerro Cardal, Dólar, au Sud; région de Las Piletas, au Nord) comportant des éléments de la Mischungszone qui doit, donc, occuper le fond du synclinal jusqu'à la transversale de Fiñana ou d'Abla, à partir de laquelle, du fait de la topographie et d'une faible élévation axiale vers l'Est-Sud-Est, les micaschistes de la Sierra Nevada règnent seuls entre les deux anticlinaux.

Celui de la Sierra de Filabres, large de 20 km sur la transversale de Escullar, s'ennoie assez rapidement vers l'Ouest où il disparaît, enveloppé par la série de la Mischungszone puis par les éléments triasiques alpujarrides de la Sierra de Baza.

Vers l'Est, il semble se rétrécir et s'ennoyer doucement de telle sorte qu'à partir de la transversale de Tahal, à 45 km de celle d'Escullar, sa terminaison correspond principalement sinon totalement à des couches de la Mischungszone.

Son allure est moins régulière que celle de la Sierra Nevada et il est, en fait, affecté par de faibles ondulations anticlinales et synclinales de détail, discontinues mais grossièrement orientées Est-Ouest.

L'anticlinal d'ensemble est assez surbaissé. Le toit de la série des micaschistes peut être situé vers 2 500 à 3 000 m. Son abaissement vers le Nord est mesuré par l'existence d'une petite lame de gneiss supportant du Trias alpujarride au Nord du Púlpito, vers 1 850-1 900 m. Plus au Nord, les pendages et replis de détail deviennent plus marqués. Les micaschistes de la Sierra Nevada disparaissent sous la Mischungszone, déjà au Sud du Collado de Floranes, de sorte que la largeur du domaine occupé par la série de la Sierra Nevada elle-même n'est, ici, que d'environ 18 km.

Sur cette transversale et les transversales voisines, les grès gris qu'on a déjà vus intercalés dans les schistes métamorphiques de la Sierra Nevada prennent une grande extension. Dans le versant dominant Escullar on en compte 16 bancs de 1 à 10 m. La série est d'ailleurs plus quartzeuse encore car il s'y intercale, en outre, beaucoup de minces passées de quelques centimètres.

Les micaschistes sont exactement semblables à ceux de la Sierra Nevada. Selon les bancs ils sont plus ou moins riches en quartz, mais comportent tous de la muscovite prédominante, de la biotite peu abondante et toujours plus ou moins transformée en chlorite; le grenat est fréquent. Certains lits contiennent de petits cristaux de chloritoïde, d'autres de rares albites bourrées d'inclusions opaques. La formation est toujours caractérisée par la présence du graphite.

Les niveaux gréseux sont identiques à ceux de la Sierra Nevada. Il s'agit de grès ou de quartzites à muscovite clastique contenant parfois du feldspath et presque toujours du zircon. L'allure sédimentaire en est conservée et souvent on a observé une stratification entrecroisée. Ces roches dérivent vraisemblablement de sables plus ou moins arkosiques. Elles admettent en certains points (El Romeral; synclinal de détail de la cote 1762, au Sud-Ouest des Piedras de Ayala; la Petronila, etc.) des intercalations de phyllades noires qui, faiblement métamorphiques, n'ont livré aucune trace organique.

Le tréfonds de la série de la Sierra Nevada est invisible. Les complexes gréseux en forment la partie moyenne. Le banc le plus élevé du versant Sud se trouve à l'altitude de 1 800 m environ entre le Nord de Las Piedras de Musolina et Los Chispones. La crête géographique comporte des micaschistes terminaux, sans grès et gauchis ou faiblement ondulés, qui dessinent entre elle et la région plus septentrionale du Quintana et du Púlpito, une zone à tendance synclinale. Au Nord, des grès gris dont l'allure sera précisée plus loin, apparaissent vers Tablas, El Moro, Bailén. Ils correspondent à la réapparition anticlinale des grès supérieurs du complexe gréseux du versant Sud. Les micaschistes terminaux dépourvus de grès sont puissants de 800 à 1 000 m. Ils demeurent pétrographiquement identiques aux autres.

La puissance des micaschistes inférieurs à la zone des grès n'est pas connue. Par comparaison avec la Sierra Nevada et avec le profil du Puerto de la Ragua, on peut leur attribuer au moins 2 500 m.

L'épaisseur de la zone comportant des grès est difficile à estimer. Sur un profil entre Escullar et la crête des Piedras de Ayala nous arrivons (A. F. M. et P. F.) à une valeur de 2 500 m. Un profil détaillé levé, un peu plus à l'Ouest, le long de la Solana de la Virgen, inciterait à porter cette valeur à plus de 3 000 m. Si l'on ajoute à cela la puissance des schistes supérieurs on atteint un total de plus de 5 000 m qui, sans doute au-

dessous de la réalité, est en somme du même ordre de grandeur que dans la Sierra Nevada.

Au Nord du massif, les couches subissent des replis de détail déterminant de petits synclinaux et anticlinaux droits ou déversés avec des pendages de l'ordre de 30°, mais qui en atteignent localement plus de 60. L'allongement des plis est souligné par des bandes de grès sensiblement Est-Ouest. Vers La Petronila une large zone complexe de grès et de micaschistes apparaît au versant oriental de la vallée du Rio Bodurria, se redresse et se pince en direction de l'Est jusqu'à ne plus être indiquée, au Nord du Muñoz, que par un mince lit vertical.

Sur la transversale de la crête de Floranes, et un bon kilomètre au Sud de celle-ci, dès après les grès pendant à 60° au Nord, viennent une passée de micaschistes sombres du type de la Sierra Nevada, puis 1-2 m d'une roche écrasée, noire, presque uniquement formée de graphite, accompagnée d'une roche pulvérulente blanche formée de fins débris d'albite broyés.

Le complexe de la Mischungszone fait suite à ces assises.

Il débute par des micaschistes feldspathiques voire même des gneiss albitiques à muscovite, chlorite verte et grenat. La tourmaline à fort polychroïsme rose à vert bleuté est toujours abondante. La série pend fortement au Nord. La coupant dans cette direction on y observe, après ces couches basales, des micaschistes, toujours à muscovite et grenat, avec ou sans feldspath. De minces lits d'amphibolite s'y intercalent, ainsi que des bancs minces de marbres, notamment au Sud-Ouest de la Maison Forestière de Floranes. Après cet ensemble, puissant de 5 à 600 m, apparaissent d'étroites bandes de calcaires métamorphiques, incluses dans la série des micaschistes et représentant le prélude des importants marbres de la crête et du col de Floranes. Ceux-ci alternent avec des micaschistes plus ou moins feldspathiques et avec des gneiss où apparaissent le microcline et la biotite. Ce complexe riche en marbres règne dans tout le versant septentrional de la crête. Des roches vertes doléritiques très altérées, en lits minces, et deux bancs de quartzites blancs pulvérulents s'y associent.

Les marbres avec leurs intercalations de micaschistes gneissiques totalisent environ 500 m. Ils se poursuivent vers le Nord en dessinant un synclinal puis un anticlinal atténué que révèle, 1 km plus à l'Ouest, la vallée en cluse du Rio Bodurria.

Sur eux repose une nouvelle série de micaschistes plus ou moins feldspathiques et de gneiss admettant de rares lentilles de marbres distordues et contournées. Elle forme topographiquement la crête, jalonnée par les cotes 1 424, 1 423 et 1 326, qui sépare la vallée du Rio Bodurria de celle, plus orientale, de l'Arroyo Moras aux abords de Los Olmos. Cette série supérieure est extrêmement replissée, disharmoniquement par rapport aux marbres sous-jacents et, de ce fait, il est impossible d'en mesurer la puissance qui paraît supérieure à 2 ou 300 m.

Au Nord-Ouest du Rio Bodurria, la Mischungszone supporte, comme ailleurs, le complexe alpujarride.

On retrouve ainsi sur ce profil, mais avec beaucoup plus d'ampleur que vers la Calahorra, une Mischungszone inférieure pauvre en marbres ($\lesssim$ 800 m) et une série plus élevée, riche en marbres ($>$ 500 m). Il s'y ajoute ici une masse terminale importante de micaschistes feldspathiques, voire même de gneiss où, de nouveau, les marbres sont rares.

Ce complexe supérieur ne semble pas affecté de grandes dislocations en dehors de ses replis. Riche en passées feldspathiques il paraît avoir une individualité propre et pourrait constituer la partie supérieure de la Mischungszone. Néanmoins il ne serait pas exclu qu'il représente un redoublement d'origine tectonique.

Sur la transversale étudiée ici, nulle coupure nette n'apparaît entre la Mischungszone et son substratum. Toutefois, celle-ci est en contact avec le complexe gréseux qui représente déjà un terme assez profond de la série de la Sierra Nevada, et il s'ensuit que la partie supérieure des micaschistes de cette dernière doit manquer.

Plus à l'Ouest, dans le bassin du haut Bodurria, les rapports des deux ensembles sont beaucoup plus tranchés.

Là, notamment à hauteur de la Petronila, on peut voir les couches de la série de la Sierra Nevada qui sont alignées Ouest-Est, leur stratification étant soulignée par les bancs de grès gris.

Elles sont interrompues par la Mischungszone qui repose en discordance contre leurs tranches, qui pend au Nord-Ouest et qui comporte son terme inférieur à micaschistes et gneiss, pauvre en marbre, couronné par les marbres dominant le haut du versant gauche de la vallée, où ils sont presque directement recouverts par le complexe triasique de la Sierra de Baza. La discordance règne depuis l'Ouest de la Maison Forestière de Floranes jusqu'aux abords de Santa Olalla, sur près de 4 km du Nord-Est au Sud-Ouest. Des discordances analogues s'observent entre El Raposo et le Nord-Est de Rambla del Agua ainsi qu'au Sud de Charches. Grâce aux bancs de grès de la série des schistes de la Sierra Nevada, l'indépendance des lignes structurales des deux ensembles apparaît clairement. Aucune observation ne nous a permis de préciser si cette discordance est stratigraphique ou tectonique. Vu son importance elle ne paraît en tout cas pas imputable au simple jeu des disharmonies de plissement.

Bien que moins visible, la même discordance règne encore au Sud des schistes de la Sierra Nevada, au Sud de El Raposo, aux abords de Las Piletas, où la Mischungszone donna lieu à des exploitations de minerais de fer, et plus à l'Est, vers Macocas où elle est extrêmement réduite.

Ainsi la Sierra de Filabres comporte-t-elle, comme la Sierra Nevada, une série de micaschistes relativement peu métamorphiques et attribuables à la base de la zone épi ou à la mésozone supérieure. Ces roches aux tons sombres sont, tant au microscope qu'à l'œil nu, identiques de part et

d'autre. La différence entre les deux régions est principalement due à l'accroissement des passées gréseuses qui prennent une notable importance au moins dans la partie Sud-occidentale de la Sierra de Filabres. Quant à la Mischungszone, ici comme là, de teinte beaucoup plus claire, elle est caractérisée par des micaschistes feldspathiques et des gneiss ainsi que par des intercalations plus ou moins importantes de marbres dans certaines de ses parties.

Dans la Sierra Nevada et à ses abords les termes de la Mischungszone qui sont supérieurs aux marbres jouent un rôle réduit — sauf, probablement vers Soportujar — ou sont masqués par le complexe alpujarride. Dans la Sierra de Filabres, la Mischungszone peut revêtir une notable importance, notamment aux abords de la crête de Floranes où, série supérieure comprise, elle totalise plus de 2 000 m. Mais ailleurs, elle se trouve très réduite notamment dans les collines de Macocas, au Nord-Ouest de Fiñana, et surtout au Púlpito où sous un paquet de Trias alpujarride, elle n'est représentée que par 5-6 m de gneiss écrasé.

(*) Séance du 22 juin 1959.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de l'inhalation d'oxygène sur les échanges respiratoires chez des sujets âgés dont le métabolisme énergétique est abaissé.* Note de M. **Léon Binet**, Mlles **Madeleine Bochet** et **Janine Vallery-Masson**.

La production énergétique de l'organisme au repos et à jeun, telle qu'elle est évaluée par la mesure du métabolisme basal, de la consommation d'oxygène par minute et de la dépense de fond, évolue avec l'âge.

Il nous a été donné d'en explorer les variations par la méthode des échanges respiratoires et d'accumuler un grand nombre d'observations depuis les premiers jours de la vie jusqu'à un âge extrême de 95 ans. Très rapidement ascendante dans la période de croissance et surtout entre les premiers mois et les premières années durant lesquels les processus anaboliques sont particulièrement intenses, elle se stabilise à l'âge adulte pour décliner insensiblement jusqu'à l'extrême vieillesse.

Au cours de la sénescence, nos premières observations ont porté sur une série de sujets âgés des deux sexes en état de dénutrition accentuée, due aux circonstances de la guerre et de l'occupation ([1]). Dans une deuxième série d'examens, nous avons accumulé des mesures du métabolisme basal et de la dépense de fond chez une centaine de personnes âgées en bonne santé, soumises à des conditions de vie normale ([2]).

Par ailleurs, nous n'avons pas manqué d'enregistrer la production énergétique de base chez des sujets particulièrement handicapés par l'âge, à la fois dans le domaine physiologique, intellectuel et psychologique et nous avons parfois observé un métabolisme très abaissé, en rapport avec un état de sénescence précoce ou accentué. Nous avons alors cherché à stimuler les échanges respiratoires et nous avons exploré l'utilisation thérapeutique des androgènes, des protéines iodées et des extraits thyroïdiens avec des résultats incontestables.

De nombreux examens fonctionnels effectués en gérontologie tendent à montrer que l'organisme âgé utilise imparfaitement l'oxygène atmosphérique ([3]). Le défaut d'endurance à l'effort, la fatigabilité précoce sont bien connus chez le vieillard; il n'est pas douteux qu'une adaptation imparfaite de la fonction respiratoire en est responsable pour une part ([4]), ([5]), ([6]), l'hyperpnée compensatrice est plus importante que chez l'adulte à la suite d'un exercice modéré. L'équivalent respiratoire qui s'exprime par le volume de la ventilation pulmonaire nécessaire à la consommation de 1 l d'oxygène, est élevé. La tendance à l'acidose et à la glycolyse anaérobie est particulièrement suspectée chez l'homme âgé soumis à une intervention chirurgicale.

Les mesures oxymétriques que nous avons effectuées accusent en moyenne une très faible réduction du degré de saturation de l'hémoglobine arté-

rielle; l'hypoxémie est à peine décelable *au repos*. Cependant, l'efficacité fonctionnelle cardio-respiratoire *à l'effort* est souvent déficiente.

La susceptibilité à l'hypoxie de certains organes et de certains tissus est connue : l'encéphale et le myocarde sont particulièrement vulnérables; la perméabilité des capillaires pulmonaires, l'activité des glandes surrénales peuvent être précocement altérées. Les facteurs qui favorisent avec l'âge avancé une tendance à l'insuffisance respiratoire et cardio-circulatoire ne sont pas sans exercer une certaine influence sur les échanges gazeux.

En dehors des thérapeutiques hormonales ou pharmacodynamiques, nous nous sommes demandé si l'*inhalation d'oxygène* serait susceptible d'améliorer les échanges respiratoires et d'accroître la consommation d'oxygène. En effet, si le métabolisme basal n'est pas modifié chez l'adulte normal lorsqu'il respire de l'oxygène, on observe une élévation de la consommation d'oxygène en cas d'hypoxémie et ce test témoigne d'une insuffisance de la fonction respiratoire ([7]), ([8]).

Protocole expérimental. — Chez deux groupes de sujets âgés, de chacun des deux sexes, nous avons d'abord effectué dans les conditions basales, la mesure des échanges respiratoires, de la dépense de fond et de la consommation d'oxygène par minute. Dans tous les cas où le *métabolisme de base était trouvé abaissé au-dessous de* 30 cal, nous avons systématiquement soumis ces sujets à l'inhalation d'oxygène durant 30 mn, dans la proportion de 60 à 80 % selon les cas. L'inhalation est alors interrompue et le sujet respire l'air atmosphérique pendant 5 mn afin d'éliminer l'oxygène des poumons et de rétablir les conditions normales de la respiration. Nous avons, en effet, constaté au cours d'observations antérieures que ce laps de temps suffit à éliminer l'oxygène des poumons et à rétablir les conditions normales de la respiration ([9]).

On procède ensuite à une seconde mesure du métabolisme de base, de la dépense de fond et de la consommation d'oxygène par minute dans les mêmes conditions que précédemment.

Technique. — Le sujet au repos, à jeun dans les conditions requises pour l'examen du métabolisme basal, reste allongé sur le lit d'examen. Après une vingtaine de minutes, on mesure la production énergétique au moyen d'un spiromètre de Bénédict dont le circuit est *ventilé* afin de supprimer toute résistance à la circulation du mélange gazeux.

Le sujet confortablement installé dans un fauteuil est alors soumis à l'inhalation d'oxygène, au moyen du masque-visière transparent non hermétique, parfaitement toléré, que nous avons préconisé pour l'oxygénothérapie.

Le débit d'oxygène est de 9 l/mn; et le taux d'oxygène contrôlé par un dosage avec l'analyseur paramagnétique de Beckman est maintenu entre 60 et 80 %, selon les cas. Dans ces conditions, assurant une pression partielle d'oxygène inspiré supérieure à 400 mm Hg, la saturation du sang artériel est pratiquement complète, sans action irritante au niveau pulmonaire.

Les résultats de nos expériences sont consignés dans les tableaux suivants (tableaux I et II).

TABLEAU I.

Hommes âgés. — Métabolisme basal inférieur à 30 cal.
Mesure du métabolisme basal et de la dépense de fond avant et après 30 mn *d'inhalation d'oxygène.*

Consommation O_2 par minute, exprimée en centimètres cubes à 0°; 760 mm Hg; sec.

		Avant O_2.			Après 30 mn O_2.			
Noms.	Age.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Écart % M. B.
Ten. ..	71	28,2	1 195	172	33	1 390	200	+17
Kry......	71	24	1 240	178	30,5	1 600	230	+27
Sus......	72	28,5	1 180	170	31,2	1 290	186	+ 9,5
Pet......	73	29,2	1 220	176	30,8	1 290	186	+ 5,5
Cou. ...	75	28	1 075	155	31,5	1 220	176	+12,5
Vac......	76	24,5	915	132	24,5	915	132	0
Cou.....	77	28,6	1 340	193	30,2	1 410	203	+ 5,6
Rou.....	79	28,6	1 015	146	33	1 180	170	+16
Ren.....	80	25,6	1 030	148	28,5	1 150	166	+11,7
Sid......	80	24	870	125	27	1 000	144	+12
Ros......	82	27,9	1 010	145	29	1 050	152	+ 4,3
Rem.....	83	28,4	1 370	197	31,1	1 500	216	+ 9,5
Pas......	85	24	880	126	29,5	1 075	154	+23

Moyenne = + 11,8. Écart type ± 6,1.

TABLEAU II.

Femmes âgées. — Métabolisme basal inférieur à 30 cal.
Mesure du métabolisme basal et de la dépense de fond avant et après 30 mn *d'inhalation d'oxygène.*

Consommation O_2 par minute, exprimée en centimètres cubes à 0°; 760 mm Hg; sec.

		Avant O_2.			Après 30 mn O_2.			
Noms.	Age.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Écart % M. B.
Hug.....	67	29	1 120	160	31	1 190	173	+ 7
Tab......	70	28,4	980	141	36	1 240	179	+26
Res......	70	28,5	990	143	33	1 140	164	+15,8
Bat......	72	29,2	1 000	146	34,7	1 190	171	+18,8
Ren......	72	24	950	155	26,2	1 040	167	+10
Poz......	72	29,7	1 020	147	36,3	1 245	179	+22
Bou......	73	29,8	1 180	169	31,1	1 230	178	+ 4,4
Pou.....	75	26,3	1 060	152	29	1 160	167	+10
Bar......	76	25,4	770	110	27	820	118	+ 6
Sau......	80	29,2	1 020	147	31,1	1 080	156	+ 6,5
Hen.....	83	26,7	960	138	28,4	1 020	147	+ 7
Daz......	86	28	945	136	29,2	990	142	+ 4,5
Hal......	92	26,7	905	130	31,3	1 060	152	+17,2
Mor.....	92	27,8	975	140	30,8	1 080	156	+10,8

Moyenne = + 11,9. Écart type ± 6,6.

Chez 13 hommes âgés de 70 à 85 ans et chez 14 femmes âgées de 67 à 92 ans, *une augmentation de la consommation d'oxygène a été constatée dans presque tous les cas*. L'élévation du métabolisme basal est en moyenne très voisine de + 12 % pour les deux groupes de sujets.

Il importait d'effectuer différentes contre-épreuves :

a. Six sujets adultes âgés de 45 à 62 ans dont le métabolisme basal était anormalement abaissé ont été soumis à la même épreuve. Une élévation du métabolisme de base de même ordre de grandeur que précédemment a été observée dans trois cas sur six (tableau III).

TABLEAU III.

Mesure de la production énergétique de base, avant et après 30 mn *d'inhalation d'oxygène sous masque, chez six sujets adultes.*

			Avant O_2.			Après 30 mn O_2.			
Noms.	Age.	Sexe.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Écart (%).
Leu...	45	h	34	1 480	214	32,5	1 410	204	− 4
Dun...	50	h	29	1 300	189	33,5	1 510	217	+15.5
Jae....	50	h	26	1 060	154	29	1 180	170	+11.5
Bou...	53	f	28	1 100	157	32,6	1 280	184	+16.4
Gue...	57	f	28,8	1 140	164	30,2	1 200	172	+ 5
All....	62	f	29	1 320	190	28,7	1 315	185	− 1

b. Sujets âgés dont le métabolisme est supérieur à 30 cal. — Chez cinq sujets soumis à l'inhalation d'oxygène dont le métabolisme de base était supérieur à 30 cal, la consommation n'est pas sensiblement modifiée (tableau IV).

TABLEAU IV.

Personnes âgées des deux sexes ayant un métabolisme basal au-dessus de 30 cal.
Mesure de la production énergétique de base, avant et après 30 mn *d'inhalation d'oxygène sous masque.*

			Avant O_2.			Après 30 mn O_2.			
Noms.	Age.	Sexe.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Écart (%).
Ber....	59	h	31	1 400	204	31,5	1 430	205	+ 2
Boi....	63	f	31,5	1 300	188	32	1 320	189	+ 1.5
Cas....	76	f	30,5	1 210	174	29	1 170	165	− 5
Aur....	80	h	31,5	1 075	155	30	1 120	162	− 5
Cha....	86	h	31,5	1 240	178	32,8	1 280	183	+ 4

c. Contre-épreuve après inhalation d'air normal. — Le sujet qui respire de l'oxygène est astreint au port du masque alimenté par le débit gazeux. Il nous a paru nécessaire de vérifier si l'inhalation d'air normal effectué dans des conditions identiques, n'apporterait aucune modification de la consommation d'oxygène.

Sept personnes âgées des deux sexes, de 70 à 93 ans, ont été ainsi examinées :

Après une première mesure du métabolisme, à jeun et au repos, le masque

à oxygène est appliqué aux sujets placés dans les mêmes conditions que précédemment. A leur insu, *une bouteille d'air comprimé* substituée à la bouteille d'oxygène alimente le masque au moyen d'un manodétendeur avec le même débit de 9 l/mn.

Une seconde mesure du métabolisme basal est effectuée après 5 mn d'interruption de l'expérience. Nous n'avons alors constaté aucune variation appréciable de la consommation d'oxygène et ce test nous paraît particulièrement significatif (tableau V).

TABLEAU V.

Contre-épreuve après inhalation d'air normal.

			Avant O_2.			Après 30 mn inhalation d'air.			
Noms.	Age.	Sexe.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Métabolisme de base.	Dépense de fond.	Consommation O_2 par min.	Écart (%).
Res....	70	f	29,8	1 025	148	30,2	1 045	151	+ 1,3
Kry....	72	h	31	1 630	236	30,3	1 595	229	— 2,25
Ten....	72	h	34,5	1 440	207	33,6	1 400	202	— 2,6
Pet....	75	h	31,3	1 300	187	30,7	1 275	184	— 1,9
Bar....	77	f	26,2	805	114	27	825	119	+ 3
Sid....	81	h	24	870	126	24	870	126	0
Mor....	93	f	28,8	1 010	145	29,4	1 030	148	+ 2

CONCLUSION. — Les résultats de nos mesures chez des sujets âgés dont le métabolisme énergétique est abaissé, accusent une élévation presque constante et appréciable de la consommation d'oxygène à la suite d'une inhalation d'oxygène de 30 mn dans la proportion de 60 à 80 %, et ce fait nous paraît confirmé par l'absence de variation de la consommation après une inhalation d'air normal de même durée effectuée dans des conditions identiques.

De telles observations plaident en faveur de l'oxygénothérapie ainsi que d'une rééducation respiratoire chez des sujets sénescents dont la production énergétique de base est précocement ou anormalement abaissée.

(1) L. BINET, P. CASTAIGNE et M. BOCHET, *Bull. Acad. Méd.*, 126, 1942, p. 203.
(2) L. BINET et F. BOURLIÈRE, *La Presse Médicale*, n° 28, 1951, p. 557.
(3) L. BINET, H. BOUR, M. BOCHET et P. AULAGNIER, *La Sem. des Hôp., Arch. Biol. Méd.*, n° 4, 1954, B 203.
(4) DICKINSON W. RICHARDS, *Bull. of N. Y. Acad. Med.*, 32, 1956, p. 407.
(5) DONALD L. ROSE, E. B. SHIRES et W. S. ALYEA, *J. A. M. A.*, 162, 1956, p. 1524.
(6) S. ROBINSON, *Arbeitzphysiologie*, 10, 1938, p. 251.
(7) L. BRAUER, *Verh. Dtsh. Ges. inn. Med.*, 44, 1932, p. 120.
(8) J. ARNAUD, P. TULOU et R. MÉRIGOT, *L'exploration de la fonction respiratoire*, Masson, Paris, 1947, p. 129.
(9) L. BINET, H. BOUR et M. BOCHET, *La Sem. des Hôp., Arch. Biol. Méd.*, n° 4, 1957, p. 1238.

(*Travail de la Consultation de Gériatrie de l'Institution Sainte-Périne et du Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Lésions neuro-sympathiques précédant la cancérisation dans l'attaque de l'organisme par les substances cancérigènes.* Note de M. **Christian Champy.**

Lorsqu'on badigeonne la peau d'une souris avec un corps cancérigène, l'un des premiers phénomènes remarquables est la chute des poils dans la région badigeonnée. Tous les cancérologues ont observé cette alopécie, quelques-uns ont étudié les doses nécessaires et les conditions d'application des substances qui la favorisent. Avec des produits suffisamment concentrés, l'alopécie est réalisée en une huitaine de jours. Si l'on cesse, par exemple, après 15-20 jours, les applications de substances cancérigènes, le poil repousse. Si on les continue, l'alopécie se maintient jusqu'à l'apparition dans l'épiderme de végétations anormales.

Il était curieux de savoir quel rôle le système nerveux jouait dans ce processus. La peau de la souris est riche en fibres sympathiques que Coujard et moi-même avons signalées et que Droz a étudiées dans cet objet particulièrement favorable pour leur mise en évidence par la méthode à l'osmium-iodure. La manière dont nous avons opéré est la suivante. On fait avec un fil métallique un badigeonnage linéaire sur la peau de souris avec du goudron de Norvège (choisi parce que sa couleur et son adhérence permettent de répéter quotidiennement le badigeonnage sur la même ligne). Au bout d'une dizaine de jours, cette ligne est devenue glabre, la disposition linéaire permet de comparer histologiquement cette ligne glabre avec les régions voisines latérales qui n'ont pas été touchées. On note que le long de la ligne où les poils sont atrophiés et leur bulbe altéré, les terminaisons sympathiques ont aussi disparu au contact des bulbes pileux et dans l'épiderme lui-même alors qu'elles sont normales dans les parties latérales non touchées par le goudron. Si, après ce temps, on cesse le badigeonnage une dizaine de jours, le poil repousse. Une coupe faite à ce moment montre une régénération des terminaisons nerveuses qui paraît un peu irrégulière et hyperplasique. Elles atteignent en tous cas l'épiderme et les bulbes pileux comme à l'état normal. Dans les badigeonnages prolongés (30 à 35 jours et au-delà) et maintenus glabres, on trouve des traces de régénération nerveuse dans le derme. Des filets nerveux y sont nombreux mais altérés, généralement très fins et très monoliformes, n'atteignant guère les bulbes pileux mais l'épiderme qui commence à être profondément modifié. En tous cas, l'alopécie créée par les substances cancérigènes paraît corrélative d'une destruction ou d'une altération des terminaisons nerveuses qui, malgré une tendance à la régénération, restent altérées tant que l'action du corps cancérigène se continue. Ces faits sont à rapprocher de ceux que Tharanne a observé dans l'action de solutions faibles de sels de thallium. Il a vu aussi une altération des terminaisons

pilo-cutanées, ce qui indique que la chute ou l'atrophie des bulbes pileux est corrélative d'une altération profonde ou d'une destruction de leurs nerfs sympathiques. Il semble qu'on puisse généraliser à d'autres alopécies : traumatiques par exemple ou cicatricielles où il y a eu certainement destruction de terminaisons nerveuses, alopécies réflexes consécutives à une lésion de voisinage ou plus ou moins lointaines de nerfs sympathiques. R. Coujard a montré que ces lésions pouvaient retentir très loin de leur siège.

En ce qui concerne les corps cancérigènes, S. Hatem et moi-même avons montré en étudiant leur action directe sur les organes riches en sympathique, (glandes), qu'on observe d'abord une disparition rapide de la réaction histaminique de ces terminaisons puis, quelques jours après, la disparition de leur réaction adrénalinique et leur destruction totale. Dans le cas des poils, nous ne pouvons savoir lequel des deux intermédiaires chimiques a disparu le premier parce que la réaction histaminique peu pénétrante est d'un emploi incertain sur cet objet, mais le résultat final est exactement le même.

Il m'a semblé intéressant de signaler cette atteinte neuro-sympathique manifestée dès le premier stade d'une évolution tissulaire qui aboutit presque régulièrement au cancer.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Systèmes triples orthogonaux tirés de transformations changeant les aires d'après un mode imposé.* Note de M. **Georges Bouligand.**

Un seul schème opératoire permet ici de réunir les deux cas usuels d'invariance (translations, homothéties). Retour au champ des trièdres principaux.

1. Dans un repère $Oxyz$ orthonormé, et dans le plan $z = 0$, les transformations

$$x_1 = \varphi(x, y), \qquad y_1 = \psi(x, y),$$

dont le jacobien est égal à 1, permettent sous la condition

$$2\psi_{xy} = \varphi_{xx} - \psi_{yy},$$

d'obtenir un système triple orthogonal (STO) conservé par toute translation suivant $z'z$ ou en bref, verticale. En chaque point (x, y, z) les tangentes principales sont dirigées comme les vecteurs $(p, q, -1)$ non verticaux dont les composantes horizontales p, q vérifient

$$f = pq\sqrt{2} + p\varphi_x + q\varphi_y = 0, \qquad g = p^2 - q^2 + \sqrt{2}(p\psi_x + q\psi_y) = 0,$$

Il convient d'assouplir ce théorème ([1]) en adjoignant au dit (STO) des systèmes non plus à trois familles planes, mais avec deux familles cylindriques isothermes

$$u(x, y) = \alpha, \qquad v(x, y) = \beta,$$

ce qui impose à $u + iv$ d'être fonction analytique de $x + iy$. Avec les coordonnées (u, v, z), le ds^2 de l'espace devient

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \mathrm{E}(u, v)(du^2 + dv^2) + dz^2.$$

En posant $dz = \mathbf{p}\,du + \mathbf{q}\,dv$, on remplace alors $f = 0$, $g = 0$, par deux équations $\mathbf{f} = 0$, $\mathbf{g} = 0$, gardant le type des premières. En effet, toutes deux conviennent aux plans horizontaux. En outre, on a les cylindres u constant, v constant, vérifiant la première, et $u - v$ constant, $u + v$ constant, vérifiant la seconde. Elles s'écrivent donc

$$\mathbf{pq} + \mathbf{Ap} + \mathbf{Bq} = 0, \qquad \mathbf{p}^2 - \mathbf{q}^2 + 2(\mathbf{Gp} + \mathbf{Hq}) = 0$$

et font intervenir à ce titre les conditions d'intégrabilité (CI) de la Note rappelée, lesquelles opèrent actuellement sur **A**, **B**, **G**, **H** et leurs dérivées premières. L'absence de z en chacune de ces dernières réduit encore les (CI) à

$$2\mathbf{G}_v = 2\mathbf{H}_u = \mathbf{A}_u - \mathbf{B}_v \qquad \text{et} \qquad \mathbf{A}_v = \mathbf{B}_u;$$

d'où la possibilité d'identifier les vecteurs horizontaux (**A**, **B**) et (**G**, **H**) aux gradients de deux champs scalaires du plan $z = 0$. Ce qui permet, simplifiant une typographie provisoire, de reproduire f, g sous leur forme

initiale, en écrivant seulement φ_u (au lieu de φ_x), φ_v (au lieu de φ_y) et en conservant la condition entre les dérivées secondes de φ, ψ sous la forme

$$(1)\qquad 2\psi_{uv} = \varphi_{uu} - \varphi_{vv}.$$

Par contre, la condition d'orthogonalité (Ω) est maintenant

$$1 + 2E(u, v)(BG - AH) = 0.$$

D'où, posant encore

$$A\sqrt{2} = \varphi_u, \qquad B\sqrt{2} = \varphi_v, \qquad G\sqrt{2} = \psi_u, \qquad H\sqrt{2} = \psi_v,$$

la condition transformée

$$E\frac{D(\varphi, \psi)}{D(u, v)} = 1,$$

qui, en attribuant à φ, ψ (par exemple) le rôle de coordonnées orthonormales, viendrait modifier l'élément linéaire dans le rapport $E^{-2}(u, v)$, fonction connue de u, v.

2. Dans cette voie, le calcul a trouvé la forme qui, du cas d'invariance (TV) par les translations verticales, mène directement au cas d'invariance (H) par les homothéties de centre O. Appelant alors r le rayon vecteur OM et imposant à u, v le rôle de coordonnées isothermes sur une région (ρ) d'une sphère (s) de centre O (le choix de u, v se faisant à une transformation conforme près), on pose

$$ds^2 = r^2\left[\frac{dr^2}{r^2} + E(u, v)(du^2 + dv^2)\right].$$

A un (STO) détenant l'invariance (H), on adjoint avec les sphères $r =$ Cte d'abord les cônes $u =$ Cte, $v =$ Cte, puis les cônes $u - v =$ Cte, $u + v =$ Cte, qui coexistent sur (ρ). On retrouve ainsi tels quels les calculs du n° 1, après avoir posé $r = r_0 e^z$ et adapté (Ω) au nouveau ds^2. C'est le cheminement naturel vers une étude locale des solutions de l'équation de Lamé (EL) détenant l'invariance (H) : la forme réduite de (EL), qui répond à ce cas, apparaît en écrivant selon le principe classique de Maurice Lévy [2] qu'elle admet, outre les solutions

$$x(u, v), \quad y(u, v), \quad z(u, v), \quad r^2(u, v),$$

celle qui donne l'épaisseur de la couche entre deux surfaces infiniment voisines de la famille. Susceptible de diverses représentations géométriques, suivant la manière choisie de concrétiser (φ, ψ), la correspondance tirant ce couple du couple isothermique (u, v) résultera de la condition (1) et de la condition (Ω) imposant le rapport local de modification des aires.

3. Pour construire le champ des trièdres principaux de notre (STO) dans le cas (TV) ou dans le cas (H), on met en œuvre une génération cinématique, laquelle part d'un mode d'évolution dans le temps de la correspondance entre (u, v) et (φ, ψ) (mode susceptible de se représenter au

moyen d'un film) pour en déduire un mode d'évolution du (STO), lequel découle de notre processus plan. Cela se réalise moyennant un choix initial de la correspondance entre (u, v) et (φ, ψ), lequel sera guidé, chose naturelle, par la commodité de retrouver au départ tel ou tel (STO) connu. Ce principe classique de *linéarisation instantanée* est aussi bien celui qui permet d'étudier la déformation continue et isométrique d'une surface et divers thèmes analogues. La technique commune à ces questions mérite d'être approfondie sous une forme reflétant ses aspects visuels. Actuellement, dans le cas (TV), le (STO) initial peut réunir trois familles de plans non verticaux, ce qui le rattache à une transformation linéaire conservant les aires. Si l'on opère dans un rectangle R du plan $z = 0$, fibré par des parallèles à l'un de ses côtés, les conditions (1) et (Ω), cette dernière étant remplacée par son équation aux variations, permettent de suivre la variation continue des fibres images FI : cela revient à suivre la déformation instantanée de ces fibres par l'entremise d'un champ de vitesses qui est celui d'un fluide incompressible. Cela fait, par retour aux équations $f = 0$, $g = 0$, on suivra la variation concomitante du champ des trièdres principaux de notre (STO) à partir de sa configuration initiale.

Dans le cas (H), malgré complexité un peu accrue, on dispose encore d'un (STO) de départ, tel un de ceux dont une famille réunit les surfaces de niveau d'une fonction $x^\alpha y^\beta z^\gamma$ (on prendra souvent $\alpha = \beta = -\gamma = 1$), et il reste loisible d'user d'une construction opérant par fibrage préalable et retenant la correspondance entre fibres couplées à chaque instant. Dans (H) comme dans (TV), le jeu des éléments arbitraires s'explicite à partir des données de Cauchy requises au n° 3 de ma Note mentionnée [1].

4. Enfin, l'aspect local qui restreint les résultats du cas (H) à l'intérieur d'un pinceau conique de sommet O peut laisser place, moyennant hypothèses spéciales, à des énoncés généraux. Cela se produit, avec les notations induites par la congruence des verticales, c'est-à-dire du cas (TV), notations qui ne postulent aucune invariance, quand on impose à $f = 0$, invariante par les homothéties de centre O, d'être vérifiée par les sphères de centre O, ce qui confère à $f = 0$ le type

$$\mathcal{A}\left(1 + \frac{x}{pz}\right) + \mathcal{B}\left(1 + \frac{y}{qz}\right) = 0 \qquad \left(\mathcal{A}, \mathcal{B} \text{ fonctions de } \frac{x}{z}, \frac{y}{z}\right).$$

Ce cas sphéroconique (parmi les intégrales, on a aussi deux familles de cônes de sommet O, se coupant orthogonalement) contient les quadriques homofocales, privées de l'invariance (H) et celui de (STO) détenant cette invariance, tel l'exemple $\alpha = \beta = -\gamma = 1$ de l'alinéa précédent.

(1) G. BOULIGAND, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3381.

(2) G. DARBOUX, *Leçons sur les systèmes orthogonaux*, 1910, p. 82.

MÉCANIQUE. — *Relaxation et écrouissage.*
Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Les expériences de Giacchero et Levi (1) [auxquelles je me suis rapporté dans ma Note précédente (2)] ont été l'objet d'une nouvelle mise au point qui devrait nous permettre de déterminer dans quelle mesure les phénomènes d'écrouissage peuvent être interprétés par la théorie de l'hérédité linéaire (3).

Mes collaborateurs (MM. Bray, Callari et Distefano, chercheurs à l'Institut dynamométrique de Turin) ont bien voulu se charger de cette tâche.

Utilisant la nouvelle machine Amsler à application directe de poids (4), ils ont soumis un certain nombre d'échantillons d'un fil d'acier de 1,9 mm de diamètre, à des charges croissantes linéairement avec le temps (en raison de 2 kg/s); les déformations étaient mesurées, sur 60 mm de longueur, par un extensomètre Amsler DM 740 (sensibilité 0,01 mm).

Voici les résultats d'une de ces expériences :

Charge appliquée (kg).	Déformation (10^{-2} mm) observée.	élastique.	plastique.
0	0	0	0
10	12	12	0
20	26	24	2
30	42	36	6
40	64	48	16
50	86	60	26
60	109	72	37
70	294	84	210
80	404	96	308
90	454	108	346

Ils sont d'ailleurs représentés dans la figure par des petits o.

Quant à la possibilité d'interpréter analytiquement ces résultats par la formule

$$\bar{\varepsilon} = k_1 \varepsilon^2 + k_2 \varepsilon^3 + k_3 \varepsilon^4 + \ldots,$$

nous avons déjà dit qu'on peut le faire de différentes manières en supposant que soient différents de zéro les coefficients des termes qui contiennent certaines puissances de ε.

Supposons, par exemple,

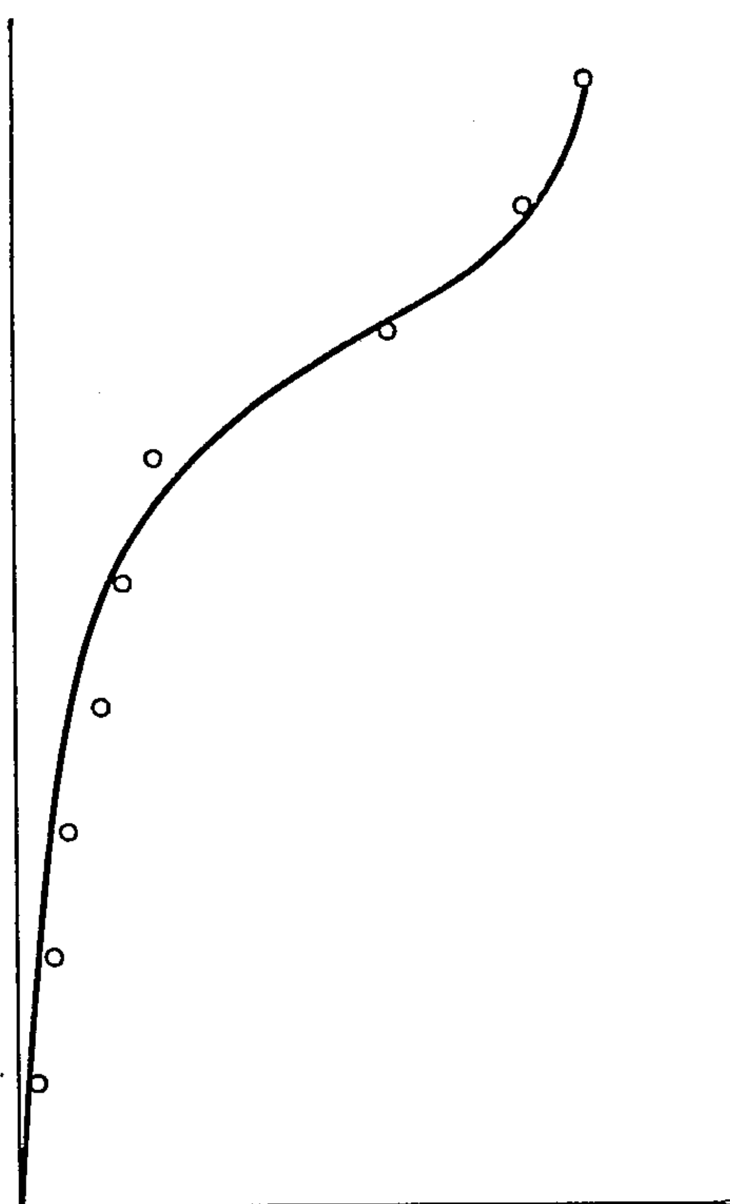
$$\bar{\varepsilon} = k_2 \varepsilon^3 + k_4 \varepsilon^5 + k_6 \varepsilon^7.$$

Il s'agira alors de déterminer les valeurs des coefficients k_2, k_4, k_6 qui rendent minimes les écarts entre cette fonction et les résultats de l'expérience.

Cela a été fait, dans le cas envisagé, grâce à l'aide de la machine Finac de l'Institut National pour les applications du calcul à Rome ([5]), avec les résultats suivants :

$$k_2 = -0{,}0^{3}\,508\,232\,47,$$
$$k_4 = +0{,}0^{6}\,191\,932\,36,$$
$$k_6 = -0{,}0^{10}\,106\,972\,85.$$

La courbe ainsi définie (telle qu'on la voit dans la figure) peut bien être considérée comme une représentation satisfaisante des résultats de l'expérience.



Doit-on conclure que les phénomènes d'écrouissage peuvent trouver leur explication dans la théorie de l'hérédité ?

(*) Séance du 25 mai 1959.

([1]) GIACCHERO et LEVI, *Pontificia Academia Scientiarum, Acta*, 3, 1938, p. 53.

([2]) G. COLONNETTI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2429. A la page 2431, 6e ligne, *au lieu de* « un ou plusieurs des termes fonctions du temps », *il faut lire* « avec le premier terme un ou plusieurs des termes suivants ».

([3]) VOLTERRA, *Acta Mathematica*, 35, 1912, p. 322.

([4]) A. BRAY, *Ricerca scientifica*, Roma, 1959 (sous presse).

([5]) M. Picone, Directeur de l'Institut, et ses collaborateurs m'ont apporté des conseils et une aide particulièrement précieux.

BOTANIQUE. — *Sur l'origine du* Narcissus Romieuxii *Br.-Bl. et Maire.* Note (*) de M. **Abilio Fernandes.**

En faisant l'étude caryologique des taxa connus sous les noms de *Narcissus bulbocodium* L. ssp. *Romieuxii* (Br.-Bl. et Maire) Emb. et Maire et *N. bulbocodium* L. ssp. *albidus* (Emb. et Maire) Maire, l'auteur a été amené à conclure qu'ils sont des amphidiploïdes (allotétraploïdes), engendrés au moyen du croisement d'une forme tétraploïde de *N. bulbocodium* L. avec une autre de *N. cantabricus* DC.

Narcissus Romieuxii a été décrit par Braun-Blanquet et Maire [1] en 1922. Les auteurs constatent qu'il s'agit d'une plante assez voisine du *N. bulbocodium* L., duquel cependant il s'en distingue par les étamines et par le style longuement saillants et par les divisions du périgone très étroites.

En 1929, Emberger et Maire [2] rangent *N. Romieuxii* comme sous-espèce de *N. bulbocodium* L., en même temps qu'ils en distinguent les variétés *rifanus* Emb. et Maire et *albidus* Emb. et Maire.

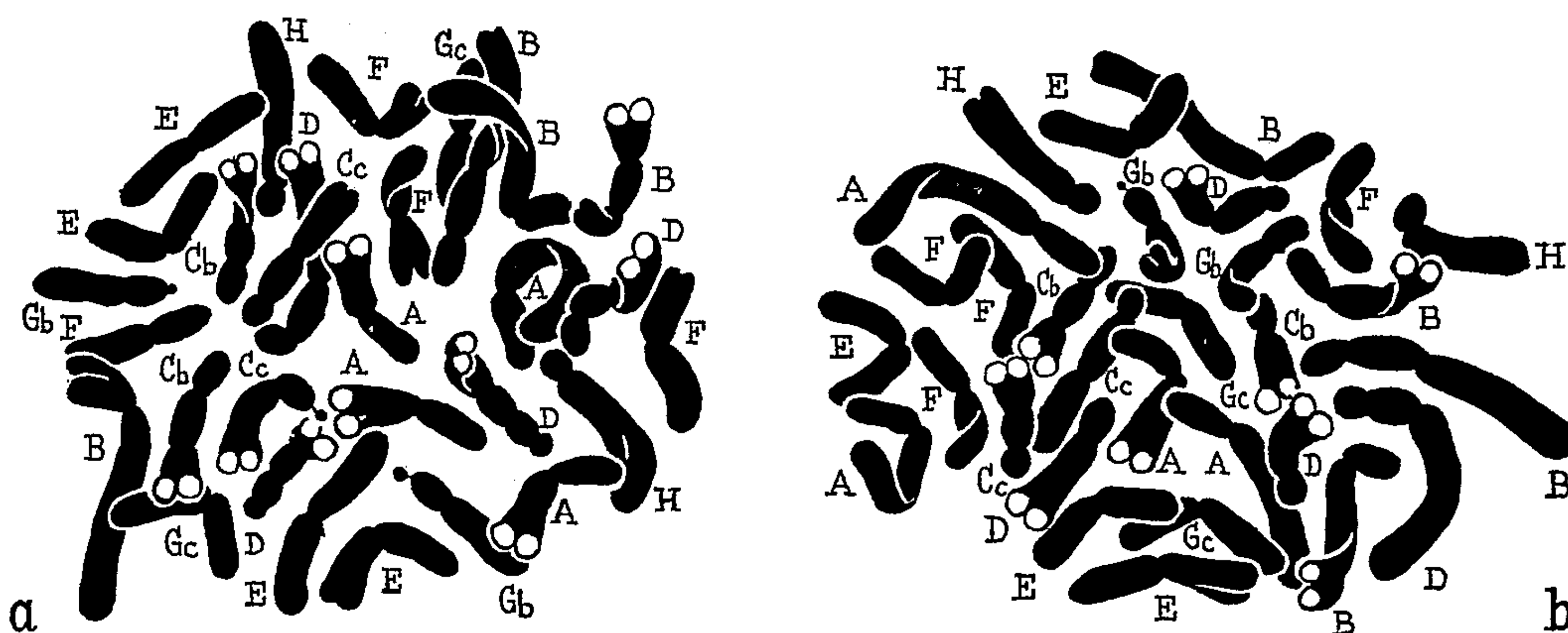


Fig. 1. — *a*, *b*, *Narcissus Romieuxii* Br.-Bl. et Maire. Plaques métaphasiques dans des cellules du méristème radiculaire montrant 30 chromosomes. Sur la figure *a* on ne voit qu'un satellite dans la paire lp', tandis que la paire Pp' (G_b) montre les deux. Sur la figure *b*, un seul chromosome satellitifère Pp' (G_b) est visible (× 2 750).

Jahandiez et Maire [3] attribuent aussi au *N. Romieuxii* la catégorie de sous-espèce, taxon dans lequel ils ne distinguent que la var. *rifanus*. La var. *albidus* est séparée par Maire de la ssp. *Romieuxii* et élevée à la catégorie de sous-espèce du *N. bulbocodium* L.

En 1938, Maire, Weiller et Wilczek [4] ont décrit la var. *zaianicus* de la ssp. *albidus* (Emb. et Maire) Maire et plus tard Sauvage et Vindt ont établi la forma *lutescens* de cette variété.

On constate donc que *N. Romieuxii* a été considéré soit comme espèce distincte, soit comme sous-espèce du *N. bulbocodium* L. D'autre part, le taxon *albidus* a été tout d'abord rangé comme variété du *N. Romieuxii* et séparé ensuite comme sous-espèce du *N. bulbocodium* L. Ayant réussi, grâce à l'obligeance de MM. les Directeurs du Muséum National d'Histoire

naturelle de Paris et de l'Institut Scientifique Chérifien de Rabat, à nous procurer des bulbes des plantes ci-dessus mentionnées, nous avons fait leur étude caryologique dans le but de contribuer à la connaissance de la systématique de la section *Corbularia* du genre *Narcissus* L. et d'éclaircir l'origine de ces taxa.

Dans les cellules des méristèmes radiculaires de *N. Romieuxii* Br.-Bl. et Maire, nous avons dénombré 30 chromosomes, dont la morphologie est représentée par la formule ci-dessous, où se trouvent placées entre paren-

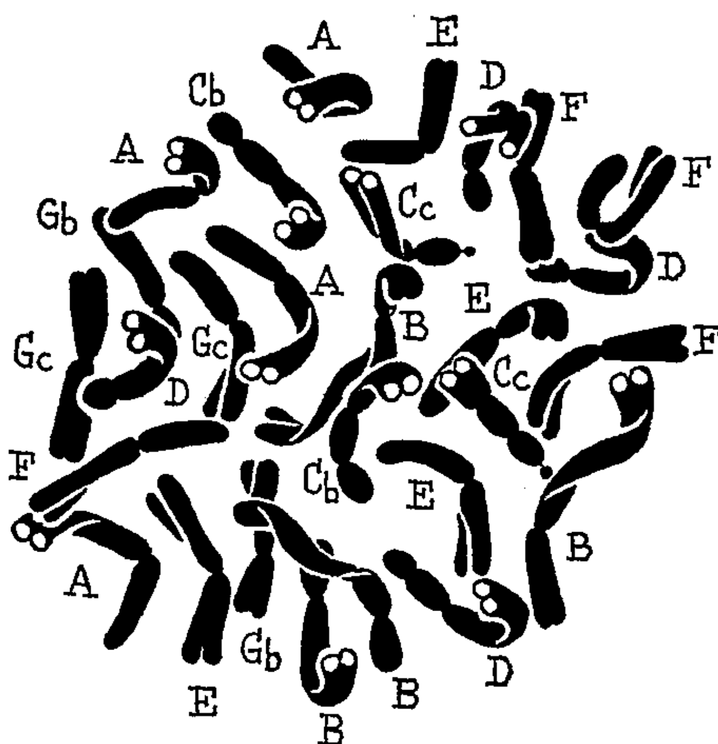


Fig. 2. — Plaque métaphasique dans une cellule du méristème radiculaire de la var. *zaianicus* de la ssp. *albidus*, montrant 28 chromosomes. Dans cette plaque nous n'avons réussi à observer que les satellites de la paire C_c (*l p'*). Dans d'autres, cependant, nous avons observé aussi les satellites de la paire G_b (P*p'*) (× 2 750).

thèses les lettres qui signalent les chromosomes respectifs dans les figures 1 *a* et 1 *b* :

$$2n = 4\,lm(\mathrm{A}) + 4\,\mathrm{L}p_1(\mathrm{B}) + 2\,\mathrm{L}p_2(\mathrm{C}_b) + 2\,lp'(\mathrm{C}_c) + 4\,\mathrm{L}p_3(\mathrm{D}) + 4\,\mathrm{PP}(\mathrm{E}) + 4\,\mathrm{PP}(\mathrm{F}) + 2\,\mathrm{P}p'(\mathrm{G}_b) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{G}_c) + 2\,\mathrm{L.}(\mathrm{H}).$$

Les chromosomes du type L., indiqués sur les figures par la lettre H, sont des chromosomes surnuméraires hétérochromatiques (chromosomes B), ce qui est montré par la présence dans les noyaux interphasiques et quiescents de deux chromocentres conservant quelquefois la forme des chromosomes.

Chez les plantes de la var. *zaianicus* de la ssp. *albidus*, nous avons dénombré 28 chromosomes (*fig.* 2). L'étude de la morphologie de ceux-ci nous a permis de constater que la garniture chromosomienne de ce taxon correspond exactement à celle de *N. Romieuxii*, abstraction faite des deux chromosomes surnuméraires hétérochromatiques.

Chez la forma *lutescens*, nous avons trouvé 30 chromosomes (*fig.* 3), dont la morphologie est traduite par une formule identique à celle établie pour le *N. Romieuxii*. Il y a aussi dans ce taxon deux chromosomes surnuméraires hétérochromatiques.

Dans un travail antérieur ([5]), nous avons montré que les garnitures chromosomiennes de *N. bulbocodium* L. et de *N. cantabricus* DC. peuvent être représentées, respectivement, par les formules suivantes :

$$2n = 14 = 2lm(\mathrm{A}) + 2\,\mathrm{L}p_1(\mathrm{B}) + 2\,\mathrm{L}p_2(\mathrm{C}_b) + 2\,\mathrm{L}p_3(\mathrm{D}) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{E}) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{F}) + 2\,\mathrm{P}p'(\mathrm{G}_b),$$

$$2n = 14 = 2lm(\mathrm{A}) + 2\,\mathrm{L}p_1(\mathrm{B}) + 2lp'(\mathrm{C}_c) + 2\,\mathrm{L}p_3(\mathrm{D}) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{E}) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{F}) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{G}_c).$$

De l'addition de ces deux formules, il résulte :

$$4n = 28 = 4lm(\mathrm{A}) + 4\,\mathrm{L}p_1(\mathrm{B}) + 2\,\mathrm{L}p_2(\mathrm{C}_b) + 2lp'(\mathrm{C}_c) + 4\,\mathrm{L}p_3(\mathrm{D}) + 4\,\mathrm{PP}(\mathrm{E}) + 4\,\mathrm{PP}(\mathrm{F}) + 2\,\mathrm{P}p'(\mathrm{G}_b) + 2\,\mathrm{PP}(\mathrm{G}_c).$$

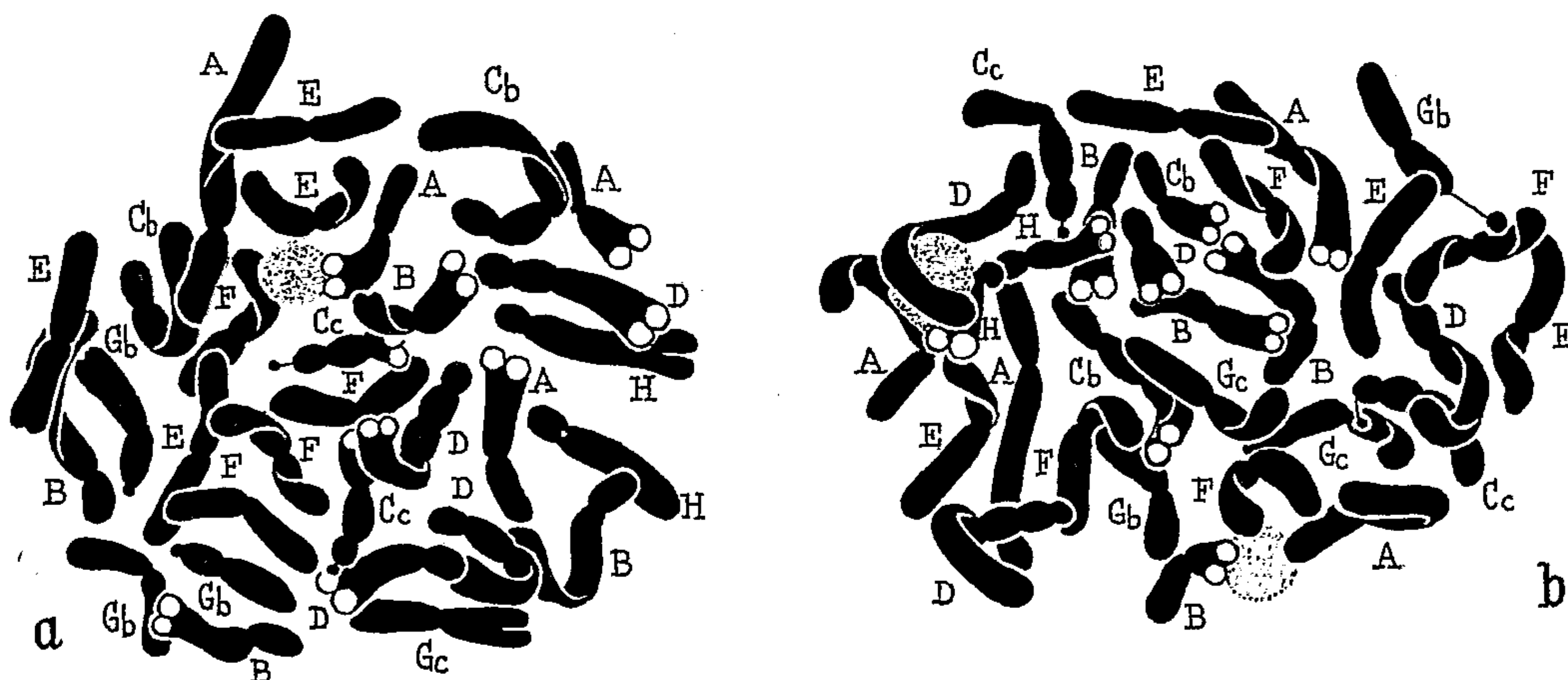


Fig. 3. — *a*, *b*, Plaques métaphasiques dans des cellules du méristème radiculaire de la forma *lutescens* de la var. *zaianicus*, montrant 30 chromosomes. Remarquer la persistance de quelques restes de nucléoles (× 2 750).

On constate que la formule obtenue représente exactement la garniture chromosomique que nous avons trouvée chez tous les taxa étudiés, abstraction faite des deux hétérochromatinosomes. De cette façon, nous sommes amené à conclure que *N. Romieuxii* et la ssp. *albidus* sont des amphidiploïdes (allotétraploïdes) engendrés moyennant le croisement de *N. bulbocodium* avec *N. cantabricus*.

Comme nous l'avons montré ([6]), les formes tétraploïdes de *N. bulbocodium* sont très fréquentes, particulièrement aux bords de l'aire de distribution de l'espèce, c'est-à-dire dans la région occidentale du Portugal, dans la France et au Maroc. D'autre part, on connaît aussi au Maroc des formes tétraploïdes de *N. cantabricus*. De cette façon, il est extrêmement probable que l'amphidiploïde ait été engendré au Maroc au moyen de l'hybridation de formes tétraploïdes de *N. bulbocodium* et de *N. cantabricus*. La présence d'hétérochromatinosomes dans quelques plantes n'a rien d'extraordinaire, puisque ces chromosomes, qui n'ont pas d'influence sensible sur la morphologie des plantes, sont assez fréquents chez beaucoup de populations.

N. bulbocodium possède des fleurs jaunes, *N. cantabricus* blanches, *N. Romieuxii* d'un jaune de soufre et *albidus* d'un jaune blanchâtre ou même d'un blanc avec une légère tonalité jaune verdâtre. Dans un travail antérieur (5), nous avons montré que la couleur blanche domine la jaune. Aussi *N. bulbocodium* aura-t-il, dans l'hypothèse que la couleur des fleurs est seulement sous la dépendance d'une paire de facteurs, la constitution génétique *bb* à l'état diploïde et *bbbb* à l'état tétraploïde. Par contre, *N. cantabricus* pourrait avoir soit la constitution BB ou B*b* à l'état diploïde, et BBBB ou BB*bb* au tétraploïde. La couleur qu'on observe chez *N. Romieuxii* pourait résulter du fait qu'il a été engendré au moyen du croisement d'un gamète de *N. bulbocodium* à constitution *bb* avec un gamète de *N. cantabricus* B*b*. Les individus résultants, à constitution B*bbb*, auraient des fleurs d'un jaune de soufre. En ce qui concerne le taxon *albidus*, il aurait résulté de la conjugaison de deux gamètes homozygotes B*b*, ayant, par conséquent, la constitution BB*bb*, ce qui engendrerait des fleurs à couleur jaunâtre assez légère.

On constate donc que les caractères concernant la couleur des fleurs de ces plantes s'accordent très bien avec l'origine que les études caryologiques ont mis en évidence.

Comme il est bien connu, les amphidiploïdes combinent les caractères des parents, présentent parfois des caractères nouveaux et sont stables et fertiles, puisqu'ils ont en général une méiose régulière. De cette façon, nous sommes d'avis qu'on devra maintenir pour le *N. Romieuxii* la catégorie d'espèce qui lui a été accordée tout d'abord par Braun-Blanquet et Maire. Par le fait que le taxon *albidus* est aussi un amphidiploïde des mêmes espèces, nous le rangeons dans l'espèce *N. Romieuxii* avec la catégorie de sous-espèce.

En tenant compte des données de la répartition géographique, qui montrent que le taxon *Romieuxii* est plus ancien qu'*albidus*, nous sommes d'avis que *Romieuxii* s'est différencié le premier et qu'il a engendré ensuite *albidus*.

(*) Séance du 22 juin 1959.
(1) *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 13, 1922, p. 192.
(2) *Pl. Marocc. Nov.*, 1929, p. 6.
(3) *Cat. Pl. Maroc*, 1, 1931, p. 138.
(4) *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 29, 1938, p. 452.
(5) *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Coimbra*, 26, 1957, p. 71-94.
(6) *Bol. Soc. Brot.*, 2e série, 25, 1951, p. 164.

(*Institut Botanique de l'Université de Coimbra, Portugal.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les inégalités de Gorny-Cartan pour des développements asymptotiques.* Note (*) de M. **Ricardo San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On démontre pour les bornes des développements asymptotiques des inégalités analogues à celles de Gorny-Cartan.

Soit [1] $f(z)$ une fonction de $z = x + iy$ holomorphe dans un domaine D avec le point-frontière $z = 0$ et aussi $z = \infty$ et continue dans $\overline{D}$, laquelle admet dans ce domaine un développement asymptotique $\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu z^\nu \approx f(z)$, pour $z \to 0$, avec les *bornes minimum* $\{m_n\}$ c'est-à-dire

$$(1) \qquad f(z) = \sum_{\nu=0}^{n-1} a_\nu z^\nu + f_n(z) z^n \equiv P_{n-1}(z) + f_n(z) z^n \qquad (z \in \overline{D},\ n = 1, 2, \ldots),$$

où

$$(2) \qquad \max_{z \in \overline{D}} |f(z)| \equiv m_0 < \infty \qquad \max_{z \in \overline{D}} |f_n(z)| \equiv m_n < \infty \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Évidemment

$$(3) \qquad f_k(z) = z^{-k} f(z) - z^{-k} \sum_{\nu=0}^{k-1} a_\nu z^\nu \qquad (k = 1, 2, \ldots),$$

$$(4) \qquad f_k(z) = \sum_{\nu=0}^{n-1} a_\nu z^{\nu-k} + f_n(z) z^{n-k} \qquad (k = 1, 2, \ldots, n-1).$$

Si un $m_{n_0} = 0$, aussi $f_{n_0}(z) \equiv 0$ et d'après (1), $f(z)$ est un polynome de degré $m \leqq n - 1$. Mais alors, (4) est impossible pour $n < m$ et $z \to \infty$. On a, donc, $m_n > 0$, pour $n = 1, 2, \ldots$.

Soient $a > 0$ et $b > 0$, tels que

$$(5) \qquad a + b = 1 + \frac{k}{n}, \qquad a^2 - b^2 = 1$$

et, par conséquent

$$(6) \qquad (a + b)^n < e^k, \qquad \text{mais} \quad b > \frac{1}{2}\frac{k}{n}.$$

Si $D \equiv \{y > 0\}$, pour $\rho > 0$ et $-1 \leqq \sigma \leqq 1$, on a

$$(7) \qquad |P_{n-1}(\rho\sigma)| \leqq m_0 + m_n \rho^n.$$

D'où ([2]), pour tout point $s = \sigma + it$ de l'ellipse E avec les foyers $-1, 1$ et les demi-axes a, b, il résulte

(8) $$|P_{n-1}(\rho s)| \leqq e^k(m_0 + m_n \rho^n)$$

Par conséquent, pour $s = be^{\varphi i}$ $(-\pi \leqq \varphi \leqq \pi)$, on a

(9) $$|P_{n-1}(b\rho e^{\varphi i})| \leqq e^k(m_0 + m_n \rho^n),$$

c'est-à-dire, pour tout $z = \rho e^{\varphi i}$ $(-\pi \leqq \varphi \leqq \pi)$ du plan

(10) $$|P_{n-1}(bz)| \leqq e^k(m_0 + m_n |z|^n);$$

c'est-à-dire, d'après (6)

(11) $$|P_{n-1}(z)| \leqq e^k(m_0 + b^{-n}|z|^n) < e^k\left[m_0 + 2^n\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n |z|^n\right].$$

D'où, au moyen de l'intégrale de Cauchy sur la circonférence à centre z et rayon $|z|$, on déduit

(12) $$\frac{P_{n-1}^{(k)}(z)}{k!} < e^k\left[m_0 + 4^n\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n |z|^n\right]|z|^{-k}.$$

Mais dans le développement de Maclaurin de $P_{n-1}(z)$, on a

(13) $$\sum_{\nu=k}^{n-1} a_\nu z^{\nu-k} = \frac{1}{(k-1)!}\int_0^1 (1-\sigma)^{k-1} P_{n-1}^{(k)}(\sigma z)\, d\sigma$$

et comme $\sum_{\nu=k}^{n-1} a_\nu z^{\nu-k}$ est régulier dans $\{|z| \leqq \gamma\}$, tandis que $z^{-k}\sum_{\nu=0}^{k-1} a_\nu z^\nu$ est régulier dans $\{|z| \geqq \gamma\}$, et aussi dans $z = \infty$, il résulte de (12) et (11), pour $0 < \gamma \leqq 1$:

(14) $$\left|\sum_{\nu=k}^{n-1} a_\nu z^{\nu-k}\right| < e^k\left[m_0 + 4^n\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n \gamma^n\right]\gamma^{-k} \quad \text{dans } \{|z| \leqq \gamma\},$$

(15) $$\left|z^{-k}\sum_{\nu=0}^{k-1} a_\nu z^\nu\right| < 2e^k\left[m_0 + 4^n\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n \gamma^n\right]\gamma^{-k} \quad \text{dans } \{|z| \geqq \gamma\}.$$

Par conséquent, d'après (4) et (3), respectivement, on a

(16) $$\max_{z\in\overline{D}_1} |f_k(z)| < e^k\left[m_0 + 2.4^n\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n \gamma^n\right]\gamma^{-k},$$

(17) $$\max_{z\in\overline{D}_2} |f_k(z)| < 2e^k\left[2m_0 + 4^n\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n \gamma^n\right]\gamma^{-k},$$

(18) $$\overline{D}_1 \equiv \{|z| \leqq \gamma\} \cap \overline{D} \quad \text{et} \quad \overline{D}_2 \equiv \{|z| \geqq \gamma\} \cap D.$$

Donc

(19) $$\max_{z\in\overline{D}} |f_k(z)| < 4e^k\left[m_0 + 4\left(\frac{n}{k}\right)^n m_n \gamma^n\right]\gamma^{-k} < 8(4e)^k\left(\frac{n}{k}\right)^k m^{1-\frac{k}{n}} m_n'^{\frac{k}{n}}$$

pour

(20) $$\gamma = \frac{1}{4}\frac{k}{n}\left(\frac{m_0}{m_n'}\right)^{\frac{1}{n}}; \qquad m_n' = \max(m_0, m_n)$$

Soit $\lambda > m_0/m_n$. Appliquant (19) à $\sum_{\nu=0}^{\infty}(a_\nu \lambda^\nu)z^\nu \approx f(\lambda z)$, on a

$$(21)\qquad \max_{z\in\bar{D}}|f_k(z)| = \max_{z\in\bar{D}}|f_k(\lambda z)| = \lambda^{-k}\max_{z\in\bar{D}}\left|\left[f(\lambda z)-\sum_{\nu=0}^{k-1}(a_\nu\lambda^\nu)z^\nu\right]z^{-k}\right|$$
$$< \lambda^{-k}8(4e)^k\left(\frac{n}{k}\right)^k m_0^{1-\frac{k}{n}}(\lambda^n m_n)^{\frac{k}{n}},$$

c'est-à-dire

$$(22)\qquad m_k < 8(4e)^k\left(\frac{n}{k}\right)^k m_0^{1-\frac{k}{n}} m_n^{\frac{k}{n}} \qquad (n=1, 2, \ldots; k=1, 2, \ldots, n-1).$$

Si $D \equiv \{-\pi < \arg z < \pi\}$, c'est-à-dire, le plan coupé, pour $-1 \leqq \sigma \leqq 1$, on a

$$(23)\qquad |P_{n-1}(\sigma z)| < m_0 + m_n|z|^n,$$

d'où, en particulier, pour le vertex $s = a$ de E :

$$(24)\qquad |P_{n-1}(az)| < e^k(m_0 + m_n|z|^n)$$

et comme $a > 1$, il résulte pour tout z du plan

$$(25)\qquad |P_{n-1}(z)| \leqq e^k(m_0 + a^{-n}m_n|z|^n) < e^k(m_0 + m_n|z|^n).$$

D'où, avec le raisonnement précédent, on déduit

$$(26)\qquad m_k < 8e^k m_0^{1-\frac{k}{n}} m_n^{\frac{k}{n}} \qquad (n=1, 2, \ldots; k=1, 2, \ldots, n-1).$$

Plus généralement, pour $D \equiv \{|\arg z| < \alpha\pi\}$, $0 < \alpha < 2$, on obtient d'une façon analogue

$$(27)\qquad m_k < 8(4e)^{(2-\alpha)k}\left(\frac{n}{k}\right)^{(2-\alpha)k} m_0^{1-\frac{k}{n}} m_n^{\frac{k}{n}} \qquad (n=1, 2, \ldots; k=1, 2, \ldots, n-1).$$

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) Pour les inégalités de Gorny-Cartan, *cf.*, H. Cartan, *Actual. scient. indust.*, Paris. 1940, p. 12-15.

(2) S. Bernstein, *Leçons sur les propriétés extrémales, etc.*, Collection Borel, Paris, 1926, p. 112.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solution élémentaire locale d'équations aux dérivées partielles dépendant d'un paramètre.* Note (*) de M. **Martin Zerner**, présentée par M. Jean Leray.

Pour un opérateur à coefficients constants mais dépendant analytiquement d'un paramètre, assujetti à garder la même force au sens de Hörmander, on construit une distribution, fonction analytique du paramètre, qui résout l'équation avec second membre égal à la mesure de Dirac sur un voisinage de l'origine.

Ω est un ouvert de R^n contenant l'origine, ω un voisinage ouvert de l'origine relativement compact dans Ω.

$\mathcal{D}_\Omega$ désigne l'espace des fonctions indéfiniment dérivables à support compact dans Ω, $\mathcal{K}^s_\Omega$ celui des distributions à support compact dans Ω dont la transformée de Fourier est de carré sommable par rapport à la mesure $(1+\xi^2)^s\,d\xi$.

L'objet de cette Note est de démontrer la :

Proposition. — *Soit* $P(y, D_x)$ *un opérateur différentiel à coefficients constants mais dépendant de façon analytique du paramètre* y *qui décrit la variété analytique* Y. *On suppose que les valeurs prises par* P *lorsque* y *varie dans* Y *sont toutes équivalentes au sens de Hörmander* [1]. *Alors, pour tout point* y_0 *de* Y *il existe un voisinage* V *de* y_0 *et une distribution en* x $F(\hat{x}, y)$, *fonction analytique de* y *sur* V *à valeurs dans* $K_{\Omega}^{-[n/2]-1}$ *telle que, pour tout* y *de* V :

$$P(y, D_x)\,F = \delta + S, \tag{1}$$

où S *est une distribution dont le support reste dans* $\complement\omega$.

Le paramètre auxiliaire. — On peut écrire

$$P(y, D_x) = P_0(D_x) + z(y)\,Q(D_x)$$

où l'on a posé

$$P_0(D_x) = P(y_0, D_x), \qquad z = (z_1, \ldots, z_p), \qquad Q = (Q_1, \ldots, Q_p),$$
$$z.Q = z_1 Q_1 + \ldots + z_p Q_p;$$

les z sont des fonctions analytiques de y qui s'annulent pour $y = y_0$, les Q des opérateurs plus faibles que P_0.

Nous considérerons désormais z comme un paramètre indépendant qui parcourt C^p. Nous démontrerons qu'il existe $F(\hat{x}, z)$ fonction de z à valeurs dans $\mathcal{K}_{\Omega}^{-[n/2]-1}$, holomorphe sur un voisinage de l'origine et y vérifiant l'équation qui correspond à (1). Cela nous suffit car il est aisé de s'assurer que la fonction composée $F[z(y)]$ possède les propriétés annoncées.

La distribution E_0. — Nous nous appuierons sur un résultat de Hörmander [2]. h, p étant des nombres réels, $p > 1$, nous appellerons L^p_h l'espace des classes de fonctions telles que $f(x)\,e^{h|x|}$ soit de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable, muni de la norme correspondante. Si $(1/p) + (1/p') = 1$,

$L^{p'}_{-h}$ s'identifie au dual de L^p_h; ce sont des espaces de distributions normaux.

Hörmander démontre que, pour tout $h > 0$, il existe une solution élémentaire E_0 de $P_0(D_x)$ telle que le produit de convolution par $Q(D_x)E_0$ définisse un opérateur de L^2_{-h} dans L^2_h pourvu que Q soit plus faible que P_0.

Nous supposerons h et E_0 choisis une fois pour toutes.

Construction de F. — Soit $\varphi \in \mathcal{D}_\Omega$ égale à 1 sur ω. Posons

$$E_{n+1} = -E_0 \star (\varphi z QE_n) \tag{2}$$

et supposons pour l'instant convergente la série

$$\sum_{k=0}^{\infty} \varphi E_k = F,$$

$$P(D_x)F = P_0E_0 + \sum_{k=0}^{\infty}(P_0E_{k+1} + z.QE_k) = \delta + \sum (1-\varphi)z.QE_k$$

et, le dernier terme s'annulant sur ω, (1) est satisfaite par F.

Démonstration de convergence. — Nous avons défini F par une série entière en z, si donc nous démontrons la convergence dans un espace vectoriel quelconque M, ce sera une fonction holomorphe de z à valeurs dans M. Maintenant (2) peut s'écrire

$$E_{k+1} = \sum z_i A_i E_k,$$

où les A_i sont n opérateurs fixes. Si M est un espace de Banach et les A_i des endomorphismes de M, la convergence au sens de M sur un certain voisinage de l'origine des z en résultera.

Nous prendrons pour M l'espace des distributions T telles que, pour tout opérateur R plus faible que P, RT opère par convolution de L^2_h dans L^2_{-h}. On sait que les distributions de M qui ont leur support contenu dans un compact donné de Ω forment un sous-espace commun à M et $\mathcal{K}_\Omega^{[n/2]-1}$ où le second induit une topologie moins fine que le premier. Tout revient alors au :

Lemme. — *Si* U *est une distribution qui transforme par convolution les fonctions de puissance $p^{ième}$ sommable à support compact en fonctions localement de puissance $p^{ième}$ semblable et si $\varphi \in \mathcal{D}$, alors φU opère par convolution de L^p_h dans lui-même.*

D'abord φU opère par convolution dans l'espace des classes de fonctions localement de puissance $p^{ième}$ semblable, cela peut se démontrer par un procédé général sur lequel je me propose de revenir dans une publication ultérieure.

Je dis que dans ces conditions $T = \varphi U$ opère par convolution de L^p_h dans lui-même. Soient en effet K le support de T, A et B des pavés compacts centrés à l'origine, B contenant A + K. Nous noterons (t) la translation définie par le vecteur t de R^n et $\| u \|$ la norme de u dans L^p_h.

Pour toute u de support contenu dans (t)B on a

$$m(t)\,\|(-t)\,u\,\| \leqq \|u\| \leqq \mathrm{M}(t)\,\|(-t)\,u\,\|,$$

m et M étant deux fonctions strictement positives telles que, pour tout t, $\mathrm{M}/m \leqq \mu$, μ ne dépendant plus que de B.

Il existe une constante positive C telle que, pour toute fonction u de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable et de support contenu dans A :

$$\|\mathrm{T} \star u\| \leqq \mathrm{C}\,\|u\|.$$

Désignons par t_j des vecteurs tels que les (t_j)A constituent un pavage de l'espace et, pour toute fonction u, par u_j la fonction égale à u sur (t_j)A et nulle ailleurs. Pour toute u de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable et à support compact, on a

$$\|\mathrm{T} \star u\|^p \leqq c \sum_j \|\mathrm{T} \star u_j\|^p$$

(c dépend de A et K par l'intermédiaire du nombre maximum de fonctions $\mathrm{T} \star u_j$ dont le support peut contenir un même point)

$$\|\mathrm{T} \star u\|^p \leqq c \sum_j [\mathrm{M}(t_j)]^p \,\|\mathrm{T} \star (-t_j)\,u_j\|^p \leqq c \sum_j [\mathrm{CM}(t_j)]^p \,\|(-t_j)\,u_j\|^p$$
$$\leqq c \sum_j \mathrm{C}^p \mu^p \,\|u_j\|^p = c[\mu \mathrm{C}]^p \,\|u\|^p.$$

L'inégalité obtenue en prenant les deux extrémités de la chaîne permet d'achever la démonstration.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) « equally strong », *voir* L. Hörmander, *Acta Mathematica*, 94, 1955, p. 169 et 178 et suiv.

(2) L. Hörmander, *Mathematica Scandinavica*, 5, 1957, p. 27 à 39.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Pyramides et cônes convexes asymétriques.* Note de M. **Marcel Coz**, transmise par M. Georges Bouligand.

Le principe représentatif d'une Note (N) de M. G. Bouligand [1] est étendu à des pyramides et cônes convexes asymétriques. Il faut alors résoudre, soit un système fini, soit une équation intégrale de première espèce. La méthode proposée garantit l'existence et l'unicité de la solution.

1. Le théorème final tire sa généralité d'une étude préalable des figures planes convexes, rapprochant le point de vue usuel et le point de vue ensembliste dans l'obtention du contour frontière (Γ) comme enveloppe [2].

2. Venant aux pyramides et aux cônes on dira qu'une représentation est *adéquate* dans le cas suivant. Une seule nappe de la surface étant retenue, on exige qu'elle se trouve dans le demi-espace positif et que de plus, elle soit *convexe* et *univoque*, c'est-à-dire entoure la verticale issue du sommet.

Pour avoir la cote ζ, on va recourir à une représentation implicite, rencontrée dans les cas $n=1$ et 2 par M. Bouligand :

$$\zeta=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i\,|\xi\sin\alpha_i-\eta\cos\alpha_i-\mu_i\zeta|. \tag{1}$$

La présence des μ_i, dans la représentation (1) qui livre une surface pyramidale passant par l'origine, rompt avec la symétrie par rapport à $O\zeta$. Pour l'unité de l'étude, on ne retiendra que les cas où les n plans obliques $\{\Delta_i\}:\ \xi\sin\alpha_i-\eta\cos\alpha_i=\mu_i\zeta$, coupent la pyramide à représenter : restriction essentielle car elle précise la classe des pyramides ainsi représentables; elle impose aux plans Δ_i d'être diagonaux, d'où pour les polygones sections horizontales, des côtés opposés parallèles. Par récurrence, on obtient les résultats suivants :

(R_1) Pour l'unicité de la nappe et la convexité, il faut et il suffit que tout λ_i soit positif (par des considérations d'ordre local).

(R_2) Pour l'univocité, il faut et il suffit qu'on ait l'inégalité

$$1-\sum_{i=1}^{n}|\lambda_i\mu_i|>0.$$

Le passage à un cône de sommet O, c'est-à-dire des sommes finies aux sommes infinies se fait en prenant

$$\zeta=\int_0^{2\pi}|\xi\sin\alpha-\eta\cos\alpha-\mu(\alpha)\zeta|\,d\varphi(\alpha). \tag{2}$$

D'où : si l'on veut que les plans (Δ) : $\xi\sin\alpha-\eta\cos\alpha=\mu(\alpha)\zeta$, rencontrent le cône, il faut et il suffit pour une représentation *adéquate* qu'on

prenne $\varphi(\alpha)$ croissante en α et qu'on assure l'inégalité

$$1-\int_0^{2\pi}|\mu(t)|\,d\varphi(t)>0.$$

3. Il s'agit maintenant, étant donné une pyramide ou un cône convexe d'en retrouver la représentation par des sommes (1) et (2), cela pour les surfaces dont les sections planes sont dans le cas fini des polygones Π_{2n} à $2n$ côtés (en couples parallèles) et dans le cas infini des courbes convexes de classe 1, puis toutes les courbes convexes.

a. Cas fini. — La donnée du contour (Γ) fournit les n diagonales $\{\Delta_i\}$, d'où les n constantes μ_i (distances de ces diagonales à l'origine). Envisageant (Γ) on écrit

$$(3)\qquad 1=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i\,|\,\xi\sin\alpha_i-\eta\cos\alpha_i-\mu_i\,|.$$

Les n nombres μ_i obtenus, il faut calculer les n constantes λ_i. La donnée des $2n$ sommets situés sur les n droites $\{\Delta_i\}$ équivaut à un système de $2n$ équations linéaires qui se réduiraient à n s'il y avait un centre de symétrie. La réduction de $2n$ à n est générale; l'exemple de $n=3$ suggère la démonstration quel que soit n. La section est alors un hexagone de sommets $\{A_i\}$ $(i=1, 2, \ldots, 6)$. Si l'on se donne les trois sommets A_1, A_2, A_3 et les trois diagonales (Δ_i) qui en sont issues, on obtient le triangle a_{12}, a_{23}, a_{31} formé par les trois points de rencontre de ces Δ_i (a_{12} intersection de Δ_1 et Δ_2). Le parallélisme à imposer aux côtés de l'hexagone fournit, par des proportions, trois égalités pour les mesures des segments $a_{13}A_6$, $a_{12}A_5$, $a_{23}A_4$. Il en résulte que l'hexagone est donné de façon unique par la donnée de trois sommets et des trois diagonales qui en sont issues.

Selon une remarque déjà utilisée dans (N), le système (3) linéaire par rapport aux λ_i, est un système régulier, vu que $\zeta=0$ dans (1) impose tous les λ_i nuls. Par suite :

Quel que soit l'entier n, il existe une représentation unique du type (1) *avec tous les λ_i positifs, lorsqu'est donnée une pyramide à $2n$ facettes*, avec sections horizontales Π_{2n} à $2n$ côtés disposés en couples parallèles.

Avec le mode représentatif qui précède, les polygones convexes du type précédent relèvent du cas fini, il est d'autres polygones qui échappent à ce mode de représentation et pour lesquels il faut un processus infini : tel est le cas du triangle.

b. Cas infini. — La représentation du n° 2 avait fourni (cas fini) avec les (Δ_i) les sommets sur ces diagonales, elle traduit donc la génération par *bandes* d'un polygone Π_{2n}. Or ces (Δ_i) vont devenir des cordes entre points du contour avec tangentes (ou droites d'appui) parallèles. La représentation conduit donc à réaliser *tout contour convexe* (Γ), par recours à une *infinité dénombrable* de bandes avec droites extrêmes appuyées

sur (Γ). Ayant pris un ensemble de points d'appui *partout dense* sur (Γ), on ordonne le parcours sans fin de (Γ) et l'on obtient une suite σ à termes Π_{2n} dont chacun est un tronçon de σ et tel qu'à chacun succède un nouveau $\Pi_{2n'}$, avec $n' = 2n$ (par exemple) et ainsi indéfiniment de façon à faire tendre les Π_{2n} vers (Γ). Des sommes finies du type (1) on passe à une intégrale de Stieltjes et au bénéfice de la compacité pour les contours de classe 1 et par recours à une famille de courbes parallèles obtenues en portant une longueur ε sur la normale, c'est-à-dire par l'entremise d'une famille d'équations intégrales pour des $(\Gamma_\varepsilon) \to (\Gamma)$, on obtient le théorème général.

Pour tout contour convexe (Γ), d'équation polaire $rf(u) = 1$, *l'équation intégrale*

$$f(u) = \int_0^{2\pi} |\sin(u-\alpha) - \mu(\alpha) f(u)| \, d\varphi(\alpha) \tag{4}$$

[avec des notations qui reviendraient à écrire une corde, d'angle polaire α, entre points d'appuis accouplés, sous la forme $r \sin(\alpha - u) = \mu(\alpha)$] *admet une solution et une seule* $\varphi(\alpha)$ *fonction croissante.*

(1) (N) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 345.

(2) G. Bouligand, Cours inédit, 1959 et *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3384, note (3).

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Filtrage d'une fonction aléatoire dont la moyenne est une fonction linéaire.* Note de M. **Paul Béthoux**, présentée par M. Georges Darmois.

A partir de l'observation sur un intervalle d'une fonction aléatoire somme d'une partie linéaire, certaine et inconnue et d'une partie aléatoire stationnaire du second ordre, on étudie l'estimation à une date ultérieure d'une fonction aléatoire de la même forme, dont la partie aléatoire est stationnairement corrélée avec celle de la première.

Considérons les fonctions aléatoires

$$Y(t) = a + bt + X(t) \qquad \text{et} \qquad Y_1(t) = a + bt + X_1(t),$$

a et b étant des paramètres inconnus, $X(t)$ et $X_1(t)$ étant des fonctions aléatoires stationnaires du second ordre, de moyenne nulle et stationnairement corrélées entre elles [$Y(t)$ peut, par exemple, représenter l'abscisse d'un point mobile et $X_1(t) - X(t)$ les erreurs d'observations].

On désire prévoir, à partir des observations de $Y_1(s)$ pour $t_0 - T \leq s \leq t_0$, la valeur de Y au temps $t_0 + h$ ($h > 0$).

Notons qu'on ne restreint pas la généralité en supposant $t_0 = 0$, ce que nous ferons dans la suite.

1. Nous nous limiterons aux estimations linéairement dépendantes des valeurs observées de $Y_1(s)$. Une meilleure (au sens des moindres carrés) estimation non biaisée Z sera telle que $E\,|Z - Y(h)|^2$ soit minimum.

L'ensemble V des estimations linéaires non biaisées de $Y(h)$ à partir de $Y_1(s)$ pour $-T \leq s \leq 0$ peut être décrit comme l'ensemble des Z de la forme

$$Z = \sum_{k=1}^{K} \alpha_k Y_1(t_k), \qquad \text{avec} \quad -T \leq t_k \leq 0, \qquad \sum_k \alpha_k = 1, \qquad \sum_k \alpha_k t_k = h$$

et des limites en moyenne quadratique de telles expressions.

V est un sous-ensemble fermé et convexe de l'espace de Hilbert des variables aléatoires ayant un second moment fini. Il existe donc une meilleure prévision linéaire non biaisée de $Y(h)$ et une seule : Z_0.

On constate aisément qu'elle vérifie la relation

$$(1) \qquad E[Z_0 - Y(h)]\overline{Y_1(s)} = C_1 s + C_2 \qquad \text{pour tout } s : \quad -T \leq s \leq 0,$$

C_1 et C_2 étant des constantes, et que, de plus, (1) joint à la condition $Z_0 \in V$, la détermine entièrement.

2. S'appuyant sur des méthodes développées par Yaglom dans ([1]), on peut déterminer un procédé pour calculer effectivement ou du moins approcher aussi près qu'on veut Z_0 dans le cas où les densités spectrales $f(\lambda)$ et $f_1(\lambda)$ de $X(t)$ et $X_1(t)$ ainsi que la densité spectrale d'intercorrélation $f_{XX_1}(\lambda)$ sont des fractions rationnelles données.

Si l'on utilise la décomposition spectrale de la fonction aléatoire $X_1(s)$

$$X_1(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} {}^{i\lambda s}\, d\xi_1(\lambda), \qquad \text{alors} \quad Z_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\lambda)\, d\xi_1(\lambda) + a + bh,$$

où $\varphi(\lambda)$:

A. est limite au sens de la topologie forte dans $\mathfrak{X}$, espace de Hilbert des fonctions de carré sommable par rapport à $f_1(\lambda)\, d\lambda$ d'expressions de la forme $\sum \alpha_k e^{i\lambda t_k}$ avec $-T \leqq t_k \leqq 0$, $\sum \alpha_k = 1$, $\sum \alpha_k t_k = h$;

B. vérifie

$$(2) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda s} \psi(\lambda)\, d\lambda = 0 \qquad \text{pour tout } s : \quad 0 < s < T,$$

avec

$$\psi(\lambda) = \varphi(\lambda) f_1(\lambda) - e^{i\lambda h} f_{XX_1}(\lambda) - C_1 \left[\frac{e^{-i\lambda T} - 1}{\lambda^2} - \frac{T e^{-i\lambda T}}{i\lambda} \right] - C_2 \left[\frac{1 - e^{-i\lambda T}}{i\lambda} \right].$$

Les deux conditions précédentes caractérisent φ. Et

$$\lim \sum \alpha_{k,n} e^{i\lambda t_{k,n}} = \varphi(\lambda)$$

entraîne $Z_0 = \lim$ en *mq* de $\sum \alpha_{k,n} Y_1(t_{k,n})$.

φ satisfera les conditions A et B si

A'. φ peut être étendue dans tout le plan complexe en une fonction entière de la forme $\varphi_1(\lambda) + e^{-i\lambda T} \varphi_2(\lambda)$ où $\varphi_1(\lambda)$ et $\varphi_2(\lambda)$ sont des fractions rationnelles de $\mathfrak{X}$;

B'. $\varphi(0) = 1$ et $\varphi'(0) = ih$;

C'. $\psi(\lambda)$ s'écrit $\psi_1(\lambda) + e^{-i\lambda T} \psi_2(\lambda)$ avec $\psi_1(\lambda)$ analytique dans le demi-plan supérieur, $\psi_2(\lambda)$ analytique dans le demi-plan inférieur et toutes deux tendant vers zéro uniformément par $|\lambda| \to \infty$, dans leurs demi-plans respectifs.

Ceci amène à résoudre un système d'équations linéaires qui détermine effectivement φ_1, φ_2, C_1 et C_2.

3. La variance de l'erreur commise est

$$E|Z_0 - Y(h)|^2 = E\left| \int \varphi(\lambda)\, d\xi_1(\lambda) - X(h) \right|^2.$$

De (2) on déduit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\varphi(\lambda) f_1(\lambda) - e^{i\lambda h} f_{XX_1}(\lambda)]\, \overline{\varphi(\lambda)}\, d\lambda = C_1 h + C_2$$

D'où

$$E|Z_0 - Y(h)|^2 = \int f(\lambda)\, d\lambda - \int e^{-i\lambda h} \varphi(\lambda) f_{XX_1}(\lambda)\, d\lambda + C_1 h + C_2.$$

(1) A. M. YAGLOM, *Trudy Moskov. Mat. Obsc.*, 4, 1955, p. 333-374.

ÉLASTICITÉ. — *Intégration des équations d'équilibre d'un cylindre de révolution encastré en ses deux extrémités et soumis à une pression hydrostatique.* Note (*) de M. **Marc Atteia**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'auteur montre que les équations d'équilibre d'un cylindre de révolution à axe horizontal encastré à ses deux extrémités, et soumis à une pression hydrostatique, s'intègrent exactement.

Les équations du cylindre (C) dans le système d'axes fixes trirectangulaires OXYZ, ayant pour vecteurs unitaires, $\vec{I}$, $\vec{J}$, $\vec{K}$ sont : $X = \alpha$, $Y = a \sin\varphi$, $Z = a\cos\varphi$.

$0 \leqq \alpha \leqq l$, $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$, a est le rayon de la section droite de (C), l sa longueur.

A tout point M de (C) nous associons un trièdre trirectangulaire $Mxyz$ ayant pour vecteurs unitaires $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$, tel que $\vec{i} = \vec{I}$ et Mz soit orthogonal à (C) et dirigé vers l'extérieur de (C).

Pour écrire les équations d'équilibre du cylindre nous utilisons les notations de Love (*Élasticity*, p. 535) en remarquant que les lignes $\alpha =$ Cte et $\varphi =$ Cte sont les lignes de courbure de (C).

Nous supposerons que la coque cylindrique (Γ) de surface extérieure (C) a une faible épaisseur h. Nous appellerons (Γ_1) la coque soumise aux efforts élastiques que nous considérons.

Les équations générales de l'équilibre élastique sont

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial(T_1B)}{\partial\alpha} - \dfrac{\partial(S_2A)}{\partial\varphi} - (r'_1\,S_1B + r'_2\,T_2A) + (q'_1\,N_1B + q'_2\,N_2A) + ABX' = 0, \\ \dfrac{\partial(S_1B)}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial(T_2A)}{\partial\varphi} - (p'_1\,N_1B + p'_2\,N_2A) + (r'_1\,T_1B - r'_2\,S_2A) + ABY' = 0, \\ \dfrac{\partial(N_1B)}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial(N_2A)}{\partial\varphi} - (q'_1\,T_1B - q'_2\,S_2A) + (p'_1\,S_1B + p'_2\,T_2A) + ABZ' = 0. \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial(H_1B)}{\partial\alpha} - \dfrac{\partial(G_2A)}{\partial\varphi} - (G_1Br'_1 + H_2Ar'_2) + (N_2 + L')AB = 0, \\ \dfrac{\partial(G_1B)}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial(H_2A)}{\partial\varphi} + (H_1Br'_1 - G_2Ar'_2) - (N_1 - M')AB = 0, \\ G_1Bp'_1 + G_2Aq'_2 - (H_1Bq'_1 - H_2Ap'_2) + (S_1 + S_2)AB = 0; \end{cases}$$

$$(3)\quad \begin{cases} T_1 = \dfrac{2Eh}{1-\sigma^2}(\varepsilon_1 + \sigma\varepsilon_2), \qquad T_2 = \dfrac{2Eh}{1-\sigma^2}(\varepsilon_2 + \sigma\varepsilon_1) \qquad S_1 = -S_2 = \dfrac{Eh}{1+\sigma}\bar{\omega}; \\ G_1 = -D\{K_1 + \sigma K_2\} \quad G_2 = -D\{K_2 + \sigma K_1\}, \quad H_1 = -H_2 = D(1-\sigma)\tau, \quad D = \dfrac{2}{3}\,\dfrac{Eh^3}{1-\sigma^2}; \end{cases}$$

σ est le coefficient de Poisson, E le module d'Young.

Si nous appelons $\vec{U}$ le vecteur déplacement de $M \in \Gamma$ et si $M_1 \in \Gamma_1$ $M_1 = M + \vec{U}$, $\vec{U} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k}$. Toutes les quantités écrites ci-dessus

s'expriment en fonction de u, v, w et de leurs dérivées par rapport à α et φ

Dans le cas particulier que nous étudions

$$A = 1,\qquad B = a,\qquad p'_1 = \frac{1}{a}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial\alpha\,\partial\varphi} - \frac{\partial v}{\partial\alpha}\right),\qquad q'_1 = -\frac{\partial^2 w}{\partial\alpha^2},\qquad r'_1 = -\frac{\partial^2 v}{\partial\alpha^2};$$

$$p'_2 = -1 + \frac{1}{a}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial\varphi^2} - \frac{\partial v}{\partial\varphi}\right),\qquad q'_2 = -\frac{\partial^2 w}{\partial\alpha\,\partial\varphi} + \frac{\partial v}{\partial\alpha},\qquad r'_2 = \frac{\partial v^2}{\partial\alpha\,\partial\varphi} + \frac{\partial w}{\partial\alpha};$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\partial u}{\partial\alpha},\qquad \varepsilon_2 = \frac{1}{a}\left(\frac{\partial v}{\partial\varphi} + w\right),\qquad \bar{\omega} = \frac{\partial v}{\partial\alpha} + \frac{1}{a}\frac{\partial u}{d\varphi};$$

$$K_1 = \frac{\partial^2 w}{\partial\alpha^2},\qquad K_2 = \frac{1}{a^2}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial\varphi^2} - \frac{\partial v}{\partial\varphi}\right),\qquad \tau = \frac{1}{a}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial\alpha\,\partial\varphi} - \frac{\partial v}{\partial\alpha}\right);$$

$$\frac{1}{R'_1} = \frac{\partial^2 w}{\partial\alpha^2},\qquad \frac{1}{R'_2} = -\frac{1}{a} + \frac{w}{a^2} + \frac{1}{a^2}\frac{\partial^2 w}{\partial\varphi^2}.$$

Nous remarquerons alors que si nous remplaçons les quantités contenues dans les systèmes (1) et (2) par leurs valeurs ci-dessus et si nous négligeons les termes du second degré en u, v, w et leurs dérivées partielles par rapport à α ou φ, la dernière équation du système (2) est vérifiée identiquement. Les cinq autres équations se réduisent aux trois suivantes après élimination de N_1 et N_2.

$$(A)\quad \begin{cases} a\dfrac{\partial T_1}{\partial\alpha} - \dfrac{\partial S_2}{\partial\varphi} = 0, \\ a\dfrac{\partial S_1}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial T_2}{\partial\varphi} + \dfrac{1}{a}\dfrac{\partial G_2}{\partial\varphi} - \dfrac{\partial H_1}{\partial\alpha} = 0, \\ \dfrac{\partial^2 G_1}{\partial\alpha^2} + \dfrac{1}{a^2}\dfrac{\partial^2 G_2}{\partial\varphi^2} - \dfrac{2}{a}\dfrac{\partial^2 H_1}{\partial\alpha\,\partial\varphi} - \dfrac{T_2}{a} + a(1 - \cos\varphi) = 0; \end{cases}$$

puis à

$$(B)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 u}{\partial\alpha^2} + \dfrac{1-\sigma}{2a^2}\dfrac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2} + \dfrac{1+\sigma}{2a}\dfrac{\partial^2 v}{\partial\alpha\,\partial\varphi} + \dfrac{\sigma}{a}\dfrac{\partial w}{\partial\alpha} = 0, \\ \dfrac{1+\sigma}{2}\dfrac{\partial^2 u}{\partial\alpha\,\partial\varphi} + \dfrac{a(1-\sigma)}{2}\left(1 + \dfrac{2h^2}{3a^2}\right)\dfrac{\partial^2 v}{\partial\alpha^2} \\ \qquad + \dfrac{1}{a}\left(1 + \dfrac{h^2}{3a^2}\right)\dfrac{\partial^2 v}{\partial\varphi^2} + \dfrac{1}{a}\dfrac{\partial w}{\partial\varphi} - \dfrac{h^2}{3a}\dfrac{\partial^3 w}{\partial\alpha^2\,\partial\varphi} - \dfrac{h^2}{3a^3}\dfrac{\partial^3 w}{\partial\varphi^3} = 0, \\ \sigma a\dfrac{\partial u}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial v}{\partial\varphi} - \dfrac{h^2}{3}(2-\sigma)\dfrac{\partial^3 v}{\partial\alpha^2\,\partial\varphi} - \dfrac{h^2}{3a^2}\dfrac{\partial^3 v}{\partial\varphi^3} \\ \qquad + w + \dfrac{a^2h^2}{3}\dfrac{\partial^4 w}{\partial\alpha^4} + \dfrac{2h^2}{3}\dfrac{\partial^4 w}{\partial\alpha^2\,\partial\varphi^2} + \dfrac{h^2}{3a^2}\dfrac{\partial^4 w}{\partial\varphi^4} + \dfrac{a^3(1-\sigma^2)}{2Eh}(1 - \cos\varphi) = 0. \end{cases}$$

Les conditions aux limites du problème que nous étudions sont

$$u(0) = u(1) = v(0) = v(1) = w(0) = w(1) = 0,$$

$$w'_\alpha(0) = w'_\alpha(1) = 0 \qquad \text{puisque le cylindre est encastré.}$$

Nous allons séparer les variables dans le système d'équations aux dérivées partielles B en posant

$$u = u_0(\alpha) + u_1(\alpha)\cos\varphi,\qquad v = v_0(\alpha) + v_1(\alpha)\sin\varphi,\qquad w = w_0(\alpha) + w_1(\alpha)\cos\varphi,$$

ayant remarqué que les dérivées partielles de v par rapport à φ n'ont pas

la même parité que celle de u et de w par rapport à la même variable.

Nous obtenons les deux systèmes différentiels

$$(\mathrm{B}')\quad \begin{cases} \dfrac{d^2u_0}{d\alpha^2}+\dfrac{\sigma}{a}\dfrac{dw_0}{d\alpha}=0,\\ a\dfrac{1-\sigma}{2}\left(1+\dfrac{2h^2}{3a^2}\right)\dfrac{d^2v_0}{d\alpha^2}=0,\\ \sigma a\dfrac{du_0}{d\alpha}+w_0+\dfrac{a^2h^2}{3}\dfrac{d^4w_0}{d\alpha^4}+\dfrac{a^3(1-\sigma^2)}{2Eh}=0; \end{cases}$$

$$(\mathrm{B}'')\quad \begin{cases} \dfrac{d^2u_1}{d\alpha^2}-\dfrac{1-\sigma}{2a^2}u_1+\dfrac{1+\sigma}{2a}\dfrac{dv_1}{d\alpha}+\dfrac{\sigma}{a}\dfrac{dw_1}{d\alpha}=0,\\ \dfrac{1+\sigma}{2}\dfrac{du_1}{d\alpha}-\dfrac{a(1-\sigma)}{2}\left(1+\dfrac{2h^2}{3a^2}\right)\dfrac{d^2v_1}{d\alpha^2}\\ \qquad+\dfrac{1}{a}\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)v_1-\dfrac{h^2}{3a}\dfrac{d^2w_1}{d\alpha^2}+\dfrac{1}{a}\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)w_1=0,\\ \sigma a\dfrac{du_1}{d\alpha}-\dfrac{h^2}{3}(2-\sigma)\dfrac{d^2v_1}{d\alpha^2}+\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)v_1+\dfrac{a^2h^2}{3}\dfrac{d^4w_1}{d\alpha^4}\\ \qquad-\dfrac{2h^2}{3}\dfrac{d^2w_1}{d\alpha^2}+\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)w_1=\dfrac{a^3(1-\sigma^2)}{2Eh}. \end{cases}$$

Les conditions aux limites étant

$$u_0(0)=u_0(1)=v_0(0)=\ldots=w_0(1)=0,$$
$$u_1(0)=u_1(1)=v_1(0)=\ldots=w_1(1)=0,$$
$$(w_0)'_{\alpha=0}=(w_0)'_{\alpha=1}=(w_1)'_{\alpha=0}=(w_1)'_{\alpha=1}=0.$$

Éliminant u et v on obtient

$$(\mathrm{C})\quad \begin{cases} \dfrac{d^5w_0}{d\alpha^5}+\dfrac{3(1-\sigma^2)}{a^2h^2}\dfrac{dw_0}{d\alpha}=0\quad(\beta'),\\ \dfrac{a^2h^2}{3}(1-\sigma)\left(1+\dfrac{2h^2}{3a^2}\right)\dfrac{d^8w_1}{d\alpha^8}-\dfrac{4h^2}{3}(1-\sigma)\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\dfrac{3-\sigma}{4}\right)\dfrac{d^6w_1}{d\alpha^6}\\ \quad+(1-\sigma)^2\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)\left(1+\sigma+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)\dfrac{d^4w_1}{d\alpha^4}=(1-\sigma^2)\dfrac{1+\sigma}{2Eha}\left(1+\dfrac{h^2}{3a^2}\right)\quad(\beta''.) \end{cases}$$

(*) Séance du 8 juin 1959.

RELATIVITÉ. — *Sur le champ électromagnétique singulier en théorie de Born-Infeld.* Note de M. **S. Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que la théorie de Born-Infeld conduit aux mêmes résultats que la théorie de Maxwell dans le cas singulier.

1. L'espace-temps V_4 étant muni de la métrique (C^1, C^3 p. m.)

$$ds^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta, \tag{1.1}$$

on représente en théorie de Born-Infeld [1], le champ électrique $\vec{E}$ et l'induction magnétique $\vec{B}$ par la 2-forme φ(C^0, C^2 p. m.) :

$$\varphi = \frac{1}{2}\varphi_{\alpha\beta}\, dx^\alpha \wedge dx^\beta, \tag{1.2}$$

le champ magnétique $\vec{H}$ et l'induction électrique $\vec{D}$ par

$$\psi^{\mu\nu} = \frac{\varphi^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} - G\overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu}}{(1 + F - G^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{1.3}$$

avec

$$\varphi^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} = \gamma^{\mu\rho}\gamma^{\nu\sigma}\varphi_{\rho\sigma}, \qquad \overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\eta^{\mu\nu\rho\sigma}\varphi_{\rho\sigma},$$

$$F = \frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} = B^2 - E^2, \qquad G = \frac{1}{4}\varphi_{\mu\nu}\overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu} = \vec{B}.\vec{E}.$$

Les équations du champ de Born-Infeld sont obtenues d'une part en exprimant que la 2-forme φ est fermée :

$$\nabla_\alpha \varphi_{\beta\gamma} + \nabla_\beta \varphi_{\gamma\alpha} + \nabla_\gamma \varphi_{\alpha\beta} = 0 \tag{1.5}$$

et d'autre part, en appliquant un principe d'action stationnaire à $\mathcal{L}$:

$$\mathcal{L} = \sqrt{-\gamma}\left(\sqrt{1 + F - G^2} - 1\right) = \sqrt{-\gamma}\,(L - 1) \tag{1.6}$$

ce qui donne

$$\nabla_\rho \psi^{\mu\rho} = 0. \tag{1.7}$$

Nous nous proposons d'étudier le tenseur d'impulsion-énergie $T^\alpha{}_\beta$ de cette théorie :

$$T^\alpha{}_\beta = (L - 1 + L^{-1}G^2)\,\delta^\alpha{}_\beta - L^{-1}\varphi^{\underline{\alpha}\,\underline{\rho}}\varphi_{\beta\rho}. \tag{1.8}$$

Le vecteur de Poynting P_α est défini par :

$$P_\alpha = (\delta_\alpha^\gamma - u_\alpha u^\gamma)\, T_{\sigma\gamma} u^\sigma, \tag{1.9}$$

où $\vec{u}$ est un 4-vecteur orienté dans le temps. Il est clair que si $P_\alpha = 0$, le tenseur $T_{\alpha\beta}$ est normal, c'est-à-dire qu'il admet un vecteur propre orienté dans le temps.

On dira par analogie avec l'électrodynamique de Maxwell ([2]), que le cas

(1.10) $$P_\alpha \neq 0$$

définit un cas de radiation électromagnétique intrinsèque de Born-Infeld.

2. Considérons un repère simple adapté au champ électromagnétique, défini de la manière suivante : $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ situés dans le plan $(\vec{B}, \vec{E})$ sont vecteurs propres de la matrice $\begin{pmatrix} T^1_1 & T^1_2 \\ T^2_1 & T^2_2 \end{pmatrix}$, donc tels que

(2.1) $$B_x B_y + E_x E_y = 0.$$

Le tenseur (1.8) prend la forme canonique

(2.2) $$T^\alpha{}_\beta = \begin{vmatrix} L^{-1}(1-L+B_x^2-E_y^2) & & & \\ & L^{-1}(1-L+B_y^2-E_x^2) & & \\ & & L^{-1}(1-L-E_x^2-E_y^2) & L^{-1}(B_y E_x - B_x E_y) \\ & & -L^{-1}(B_y E_x - B_x E_y) & L^{-1}(B_x^2+B_y^2+1-L) \end{vmatrix}.$$

Les valeurs propres s de $T^\alpha{}_\beta$ déterminées par

(2.3) $$\text{dét}\,|T^\alpha{}_\beta - s\,\delta^\alpha{}_\beta| = 0$$

sont :

(2.4) $$\begin{cases} s_1 = L^{-1}\left(1 - L + \dfrac{F + \sqrt{F^2+4G^2}}{2}\right), \\ s_2 = L^{-1}\left(1 - L + \dfrac{F - \sqrt{F^2+4G^2}}{2}\right). \end{cases}$$

Et l'on a, eu égard à (2.1) :

(2.5) $$F^2 + 4G^2 = (B_x^2 + E_x^2 - B_y^2 - E_y^2)^2.$$

Le tenseur d'impulsion-énergie de Born-Infeld admet donc quatre valeurs propres (s_1, s_1, s_2, s_2) deux à deux égales.

L'étude des directions propres de $T^\alpha{}_\beta$ se fait en distinguant deux cas :

1° $F^2 + 4G^2 \neq 0$. Il existe alors deux valeurs propres distinctes s_1 et s_2; il est aisé de montrer comme en théorie de Maxwell qu'il existe un repère principal tel que $\vec{e}_0$ et $\vec{e}_1$ sont deux vecteurs orthonormés, l'un orienté dans le temps, l'autre dans l'espace dans un 2-plan orienté dans l'espace totalement orthogonal au précédent. On a admis $B_x^2 + E_x^2 > B_y^2 + E_y^2$.

2° $F^2 + 4G^2 = 0$ soit $F = 0$, $G = 0$, ce qui entraîne

(2.6) $$s_1 = s_2 = 0.$$

Le tenseur (1.8) se met alors sous la forme canonique

(2.7) $$T_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^2 & -\varepsilon A^2 \\ 0 & 0 & -\varepsilon A^2 & A^2 \end{vmatrix},$$

$$A^2 = B_x^2 + E_x^2 = B_y^2 + E_y^2, \qquad \varepsilon = \pm 1.$$

Si l'on suppose $(\vec{E}, \vec{B}) = + (\pi/2)$, on a $\varepsilon = - 1$, car alors

(2.8) $$E_x = B_y = P, \qquad E_y = - B_x = Q.$$

Il existe donc un vecteur propre $\vec{l}$ isotrope tel que

(2.9) $$\vec{l} = \vec{e}_0 + \vec{e}_3,$$

(2.10) $$T_{\alpha\beta} = \Lambda^2 l_\alpha l_\beta.$$

Ce cas sera dit le cas singulier pour le champ de Born-Infeld. On voit que dans ce cas, le tenseur $\psi^{\mu\nu}$ se réduit simplement $\varphi^{\mu\nu}$; par suite, le cas singulier de la théorie de Born-Infeld coïncide avec le cas singulier de la théorie de Maxwell utilisant uniquement la 2-forme φ.

Une étude du champ singulier de Born-Infeld peut donc être aisément faite; mais nous nous contenterons ici de remarquer que le champ singulier de Born-Infeld satisfait à la condition (1.10) de radiation intrinsèque et qu'il est tel que

(2.11) $$\varphi_{\alpha\beta} l^\beta = 0,$$

(2.12) $$\psi_{\alpha\beta} l^\beta = 0.$$

Les trajectoires de l sont ici également géodésiques isotropes de V_4; le théorème de L. Mariot (³) sur la permanence du champ singulier demeure valable.

Ainsi, la théorie de Born-Infeld conduit aux mêmes résultats que la théorie de Maxwell dans le cas singulier.

(¹) M. Born et L. Infeld, *Proc. Roy. Soc.*, 144, 1934, p. 425.

(²) A. Lichenrowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(³) L. Mariot, *Thèse*, Paris, 1957.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Relations entre les variations d'amplitude et de phase dans la propagation des phénomènes vibratoires.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Simon** et **Georges Broussaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude expérimentale précise d'un certain nombre de types d'antennes à rayonnement progressif (« cigares », cierges, losanges, etc.) a montré que le phénomène de rayonnement s'accompagnait toujours d'une avance de phase de l'onde sur laquelle avait été prélevée l'énergie. Inversement lorsque de l'énergie est fournie à un mode progressif sur une ligne par un couplage extérieur, on note en général une diminution de la vitesse de phase. C'est le cas pour les tubes à ondes progressives et les amplificateurs paramétriques fonctionnant en régime progressif.

Il est important de savoir s'il s'agit là ou non d'un phénomène général. Pour aborder l'étude de tels systèmes avec le maximum de généralité, on a considéré le cas d'une jonction à trois branches dont deux sont les extrémités d'un même feeder sur lequel la troisième branche est susceptible de prélever une certaine quantité (variable) d'énergie. Partant de ce schéma, la signification du problème qui nous occupe peut être étendue à tous les phénomènes où il y a propagation d'énergie sous forme vibratoire : acoustique, électromagnétisme, mécanique ondulatoire.

Il nous suffira de supposer en effet que les phénomènes sont, linéaires, réciproques et vérifient le principe de la conservation de l'énergie.

Remarquons enfin que le problème posé est également celui du déphasage inhérent à la transformation partielle d'un mode dans un autre. Il suffit de considérer que les ondes existant dans les branches 2 et 3 coexistent dans un même guide d'onde mais sont de types différents.

Entre les ondes qui pénètrent dans une jonction à trois branches (soient u_1, u_2, u_3) et les ondes qui en sortent (soient v_1, v_2, v_3), on sait qu'il existe un système d'équations linéaires qu'on peut écrire sous la forme matricielle : $[v] = [S][u]$. On sait aussi que la matrice [S] ainsi définie doit être symétrique et unitaire. Cette double condition revient à établir entre les modules et les phases des coefficients qui figurent dans la matrice [S] des relations qui permettent de répondre au problème posé.

On aboutit ainsi à la conclusion que les propriétés d'une jonction à trois branches sont représentées dans le cas le plus général, par une matrice de 12 paramètres (6 modules et 6 phases) dont 6 (3 modules et 3 phases) sont indépendants. Par un choix convenable des plans de références (plans où sont comptés dans chaque branche, les ondes u et v) on peut toujours annuler les trois phases qui figurent dans la diagonale principale de la matrice [S]. Il en résulte aussi que les trois autres phases, définies à l'intérieur de l'intervalle $-\pi$, $+\pi$ sont de même signe.

Dans ces conditions, la jonction est parfaitement définie par la connaissance de trois modules seulement, et par un signe, celui des phases, qui est une caractéristique importante du branchement. Par analogie avec la théorie des lignes, les jonctions à phases positives seront dites du type série; celles à phases négatives, du type shunt.

En posant

$$[S]=\begin{bmatrix} A & Be^{ib} & Ce^{ic} \\ Be^{ib} & D & Ee^{ie} \\ Ce^{ic} & Ee^{ie} & F \end{bmatrix}.$$

On trouve, si B, C, E sont choisis comme paramètres indépendants :

$$A^2=1-(B^2+C^2),\qquad D^2=1-(B^2+E^2),\qquad F^2=1-(C^2+E^2);$$

$$\sin 2b=\frac{\varepsilon}{2AD}\frac{\Phi}{B^2},\qquad \sin 2c=\frac{\varepsilon}{2AF}\frac{\Phi}{C^2},\qquad \sin 2e=\frac{\varepsilon}{2DF}\frac{\Phi}{E^2},$$

avec $\varepsilon=\pm 1$ suivant que la jonction est du type série ou shunt et

$$\Phi=[4B^2E^2C^2-(B^2C^2+E^2C^2+B^2E^2)^2]^{\frac{1}{2}}.$$

Quant aux trois paramètres de base ils doivent vérifier certaines conditions de compatibilité. Aussi est-il plus simple de considérer, à la place des coefficients de la matrice [S] de nouveaux paramètres X, Y, Z définis par

$$X=\frac{EC}{B},\qquad Y=\frac{BE}{C},\qquad Z=\frac{BC}{E}$$

donc positifs et astreints à la seule condition $X+Y+Z\leqq 2$. Dans un système de référence trirectangle ces trois paramètres définissent un point qu'on peut considérer comme le point figuratif de la jonction; ce point n'a de signification qu'à l'intérieur du tétraèdre trirectangle de côtés (2, 2, 2).

Ceci étant posé, on suppose que l'extrémité 1 de la jonction est réunie à un générateur tandis que les extrémités 2 et 3 sont fermées sur des charges adaptées. La signification des formules ci-dessus apparaît alors clairement sous la forme de relations entre la phase et l'amplitude des ondes transmises en 2 (Be^{ib}) et en 3 (Ce^{ic}). Cette solution fait naturellement intervenir les trois paramètres qui caractérisent l'état de la jonction mais on peut remarquer que le sens du déphasage dépend d'abord du type de la jonction considérée.

Si la variation $[S]\rightarrow[S+\Delta S]$ effectuée par exemple, sur une jonction du type série, s'accompagne d'une avance de phase ($\Delta\varphi$) la variation $[S]^*\rightarrow[S+\Delta S]^*$ effectuée, par conséquent, sur une jonction du type shunt s'accompagnera d'un retard de phase ($-\Delta\varphi$).

Pour conserver au problème toute sa généralité, on s'est limité à des variations suffisamment faibles pour pouvoir être écrites sous formes différentielles : le calcul montre alors que la réponse au problème posé doit être négative; dans le cas le plus général il n'y a pas de sens privilégié

au déphasage d'une onde lorsqu'on lui prélève une partie (même très faible) de son énergie. La raison en est que l'état énergétique d'une jonction à trois branches est définie seulement par deux paramètres; de même, le prélèvement d'énergie effectué dans une voie au profit des deux autres. Dans ces conditions le point figuratif de l'état final de la jonction n'est pas défini. Le troisième paramètre pouvant alors être considéré comme la représentation analytique d'un déphaseur indépendant.

Pour répondre au problème posé, il est nécessaire de se fixer en plus des variations énergétiques, un processus qui permet de lier au moins deux des trois paramètres précédents. On a choisi les processus à taux de dissymétrie constant, parce qu'ils ont une signification physique précise et qu'ils admettent comme cas particulier la jonction symétrique dont l'intérêt pratique est évident. La dissymétrie d'une jonction peut en effet être mesurée par l'expression $1-(Y/Z)$. Dans le cas où Y/Z est maintenu constant on trouve alors :

$$db = \varepsilon \frac{F(X, Y, Z)\, dB^2 + G(X, Y, Z)\, dC^2}{4YZ[4-(X+Y+Z)^2]^{\frac{1}{2}}[1-Z(X+Y)][1-Y(X+Z)]},$$

avec

$$F(X, Y, Z) = X\{2X(X+Z) + YZ[6-(X+Y+Z)^2] - XYZ(X+Y+Z) - 2\},$$
$$G(X, Y, Z) = Y\{-(Y+Z)(Z+Y+Z) - 2X(Y+Z) - YZ[4-(X+Y+Z)^2] + XYZ(X+Y+Z) + 4\},$$

l'étude des surfaces $F(X, Y, Z) = 0$ et $G(X, Y, Z) = 0$ montre que dans la quasi-totalité du domaine alloué au point figuratif, *le déphasage résultant d'un petit transfert d'énergie d'une voie dans une autre s'accompagne toujours d'une avance de phase dans le cas d'une jonction « série »; d'un retard de phase dans le cas d'une jonction « shunt ».*

Si la jonction est symétrique, il n'existe plus aucune restriction à cet énoncé. Dans ce cas particulier, la discussion des formules de base est facile et l'on peut donner une représentation géométrique simple et rigoureuse des différentes ondes existant dans les trois branches de la jonction.

(*) Séance du 22 juin 1959.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Résonance magnétique en champ faible de l'ion nitrosodisulfonate. Étude des solutions diluées.* Note (*) de MM. **You-Hing Tchao** et **Jacques Hervé**, présentée par M. Louis de Broglie.

INTRODUCTION. — Le moment magnétique de l'ion nitrosodisulfonate $ON(SO_3)_2^{--}$ est la résultante du moment électronique $\vec{J}(J = 1/2)$ et du moment du noyau d'azote $\vec{I}(I = 1)$. Ses niveaux d'énergie, dans un champ directeur H_0, calculés au moyen des formules de Breit-Rabi ([1]) sont représentés sur la figure 1. Les transitions principalement étudiées jusqu'ici ([2])-([4]) étaient celles numérotées $(1 \leftrightarrow 6)$, $(2 \leftrightarrow 5)$ et $(3 \leftrightarrow 4)$ sur

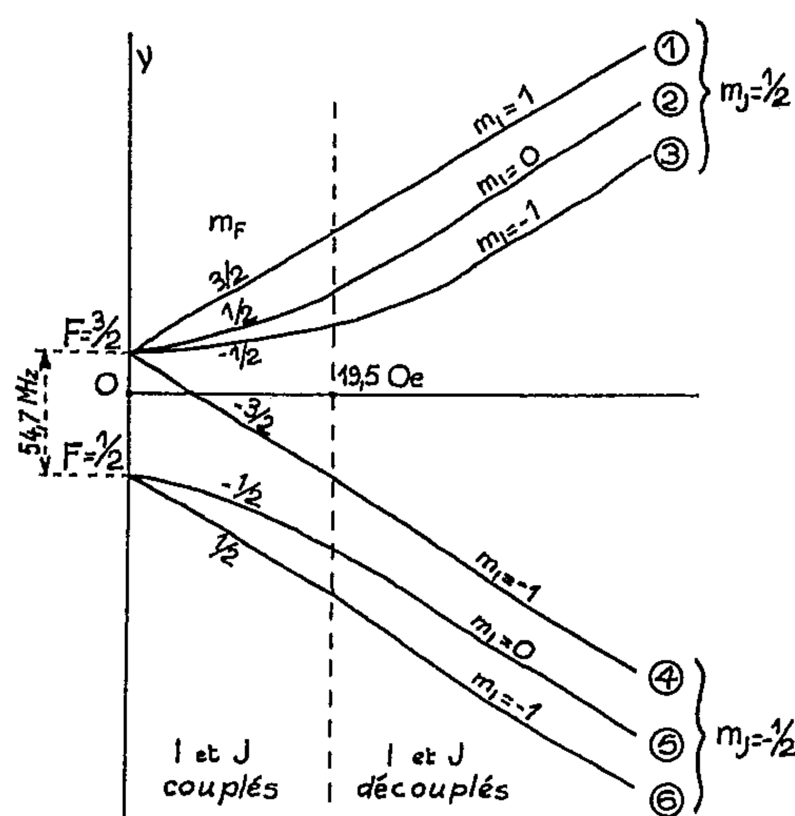


Fig. 1.

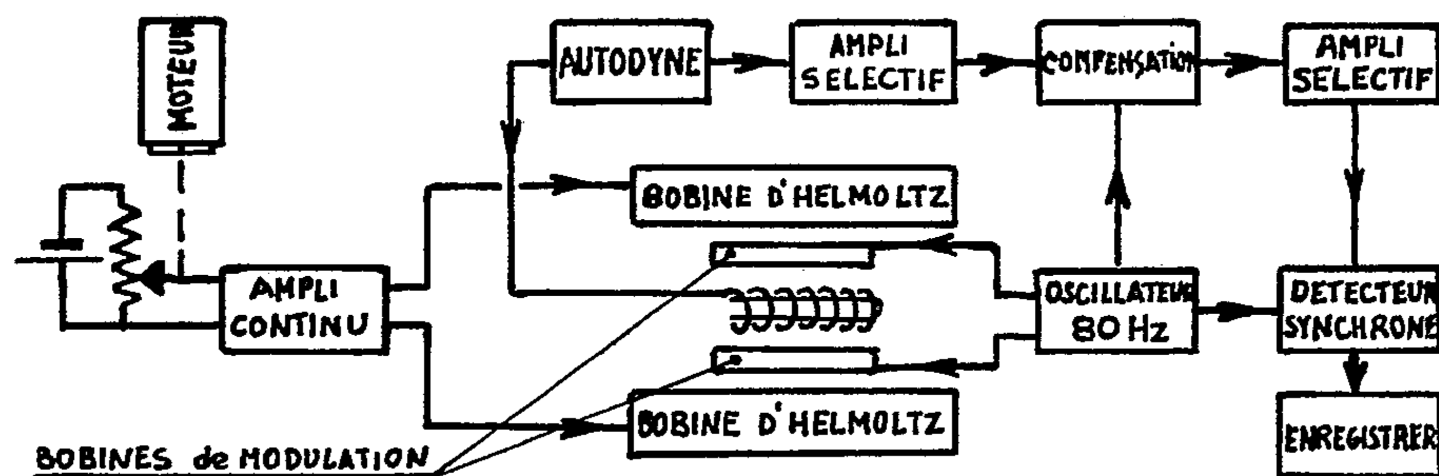


Fig. 2.

la figure, c'est-à-dire les transitions qui, dans la région où $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont découplés ($H_0 > 19,5$ Oe) constituent le spectre de résonance *électronique*.

Nous étudions ici les quatre transitions dont la fréquence tend vers zéro

quand le champ directeur tend vers zéro, c'est-à-dire les transitions (1 ↔ 2), (2 ↔ 3), (3 ↔ 4) et (5 ↔ 6) dans la région où $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont couplés ou faiblement découplés ($0 < H_0 < 20$ Oe). Nos expériences ont porté sur des solutions aqueuses de différentes concentrations. D'autre part, la fréquence du spectrographe pouvait varier entre 6 et 18 MHz (valeur asymptotique de la fréquence des transitions 1 ↔ 2, 2 ↔ 3 et 5 ↔ 6). Nous avons pu ainsi observer :

a. pour une concentration donnée, l'évolution des raies (position, largeur, intensité) lorsqu'on varie la fréquence;

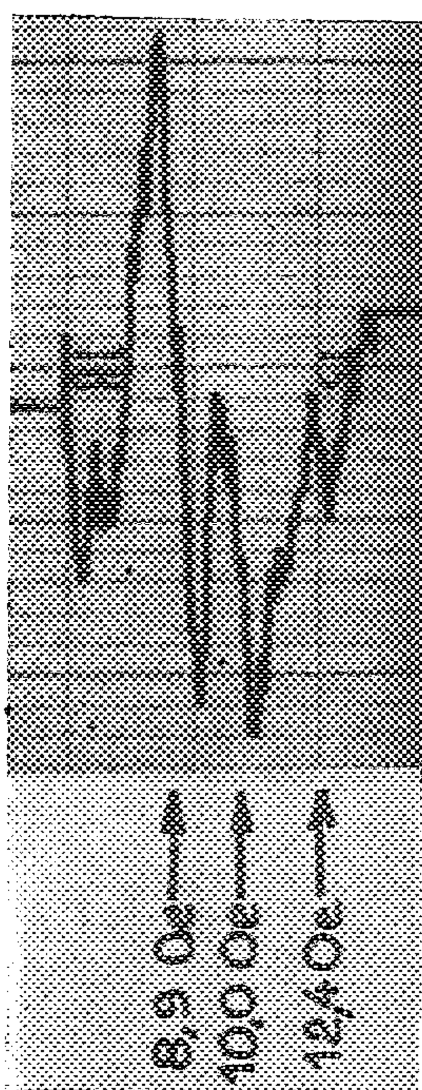


Fig. 3.

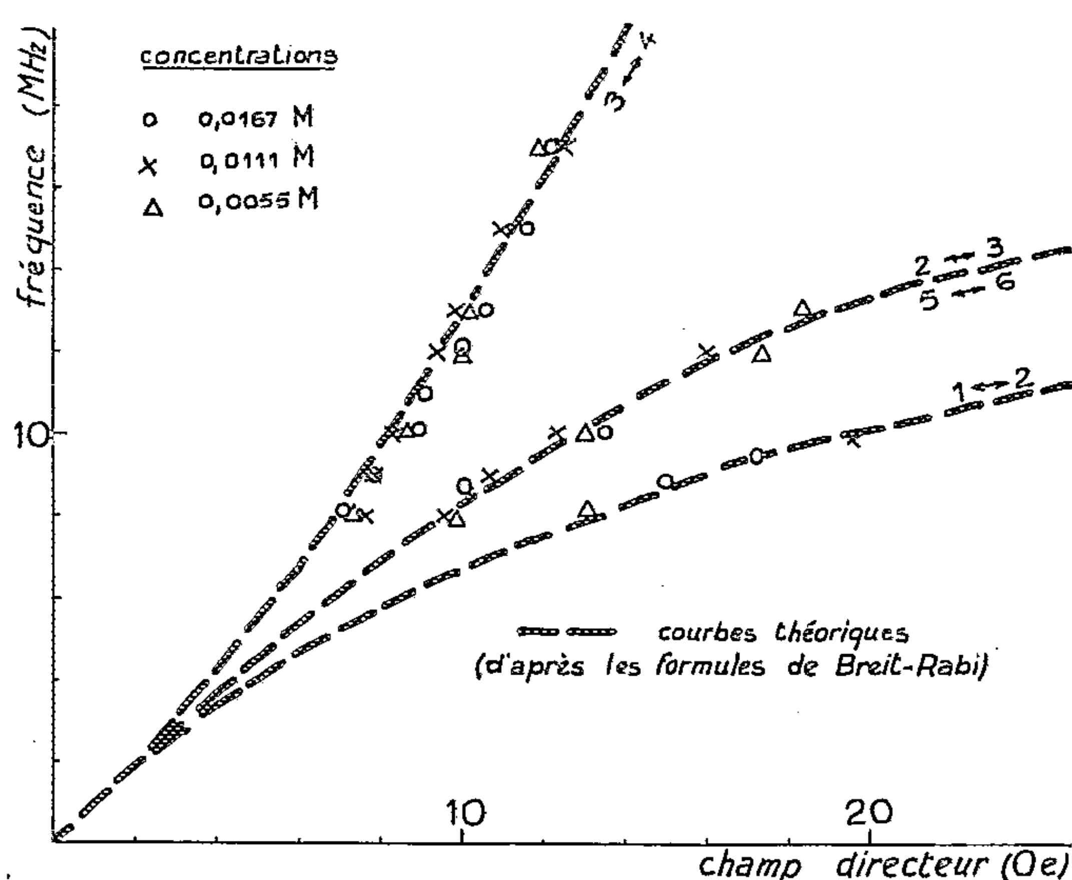


Fig. 4.

Fig. 3. — Dérivée de la courbe d'absorption enregistrée au « lock-in ». La fréquence est 9 MHz, la concentration 0,0167 M.

b. l'influence de la concentration sur la forme du spectre de résonance.

Appareillage. — Le spectrographe, du type « lock-in », est représenté figure 2. Sa sensibilité nous a permis d'étudier des solutions diluées jusqu'à une concentration de 0,005 mole/l (le rapport signal/bruit est alors de 10 à 20, la largeur de raie étant de 1,3 Oe).

Résultats relatifs aux solutions diluées. — Avec les solutions de molarité inférieure à 0,02, nous avons obtenu la structure à trois pics (*fig.* 3) prévue par la théorie (les transitions 2 ↔ 3 et 5 ↔ 6 sont dégénérées). Quand la concentration augmente, les pics s'élargissent et finissent par fusionner lorsque la molarité atteint 0,02. Nous rapportons seulement ici les résultats relatifs aux solutions suffisamment diluées

pour que le spectre soit résolu. L'étude des solutions plus concentrées fera l'objet d'une publication ultérieure.

Position des raies. — Sur la figure 4, sont tracées en pointillé les courbes théoriques donnant les fréquences de transition en fonction du champ directeur, courbes déduites des formules de Breit-Rabi. Aux erreurs d'expérience près, les points expérimentaux viennent se placer sur les courbes théoriques.

Forme et largeur de raie. — Nous avons mesuré les largeurs de raie. Pour la transition $(3 \leftrightarrow 4)$, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par Lloyd et Pake à 60 MHz (³) et par J. Michot à 9 400 MHz (⁴). Pour faire cette comparaison, nous avons exprimé toutes les largeurs de raie en fréquence car la caractéristique « fréquence en fonction du champ

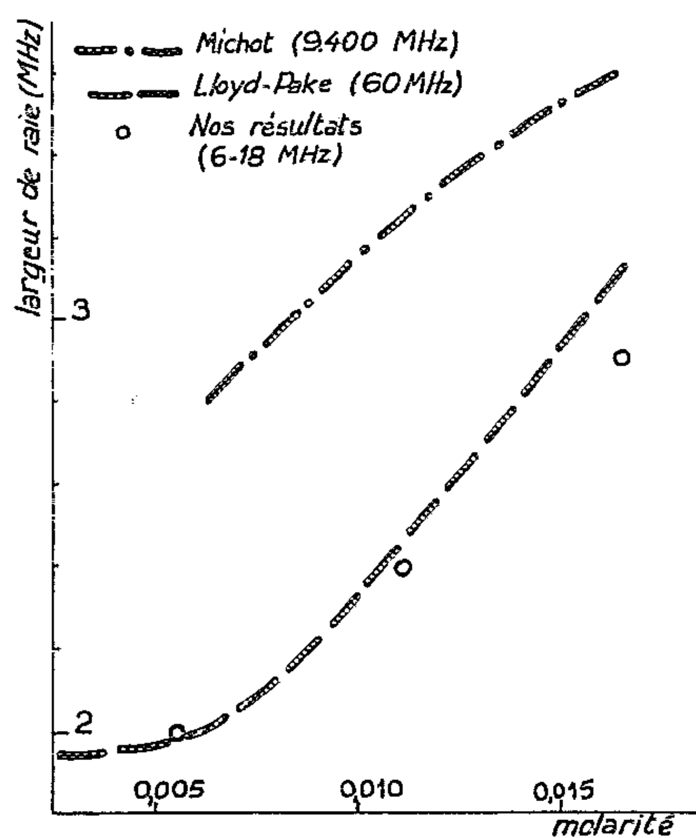


Fig. 5.

directeur » n'est pas linéaire. Les largeurs de raie que nous avons obtenues coïncident avec les résultats de Lloyd et Pake. A 9 400 MHz, la largeur de raie est supérieure de 30 à 50 %.

La largeur des raies $(2 \leftrightarrow 3)$ et $(5 \leftrightarrow 6)$ varie peu avec la concentration et vaut 0,7 MHz. Leur intensité diminue lorsque la fréquence et par conséquent le champ de résonance augmentent. Ceci est dû au découplage progressif de $\vec{I}$ et $\vec{J}$. Le signal tend à devenir purement *nucléaire*, donc beaucoup plus faible que le signal électronique.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(¹) J. E. NAFE et E. B. NELSON, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 718.
(²) G. E. PAKE, J. TOWNSEND et S. I. WEISSMAN, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 682.
(³) J. P. LLOYD et G. E. PAKE, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 579.
(⁴) J. MICHOT, *Diplôme d'Études, supérieures*, Paris, 1958.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du proton dans divers composés du phosphore.* Note (*) de M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Francis Perrin.

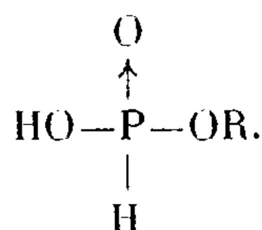
Nous avons examiné les spectres de résonance magnétique nucléaire d'esters de l'acide phosphoreux (1 mono-, 5 di-, 2 tri-alcoyliques) et de deux phosphines. Nous avons mesuré le couplage spin-spin phosphore-hydrogène dans ces différents corps et comparé nos résultats à ceux déjà obtenus pour certains, en résonance magnétique du phosphore, et pour l'acide phosphoreux.

1. Nous avons pu disposer d'un certain nombre d'échantillons d'esters phosphoreux et de phosphines (préparés, pour la plupart, par G. Quesnel, Laboratoire de l'École Normale Supérieure); soigneusement purifiés, ils nous ont donné un spectre à haute résolution (25 MHz; Trüb-Tauber; 20° C ± 1; bandes latérales). Tous ces corps, sauf un, étant liquides à température ordinaire, ils ont été utilisés purs, puis avec 5 % de cyclohexane (repère interne). Ce sont les esters : mono, di et triméthyliques, diéthylique, di-*i*-propylique, di-*n*-butylique, diallylique, laurylique diéthylique et les phosphines tri-*n*-butylique et triphénylique. Ce dernier corps, solide, a été dissous dans le cyclohexane. L'ester monométhylique délicat à obtenir et indistillable, donne un spectre simple mais sur lequel la précision des mesures est insuffisante. La phosphine tributylique, visqueuse et près de son point de fusion, donne un spectre notablement élargi.

Certains des corps étudiés l'avaient déjà été en ce qui concerne la résonance du phosphore [esters diméthylique, diéthylique, dibutylique (1), dipropylique (2)]. Ces résultats, et ceux de Gutowsky et coll. (3) et Roux (4) sur l'acide phosphoreux, permettent, avec les nôtres, des comparaisons intéressantes.

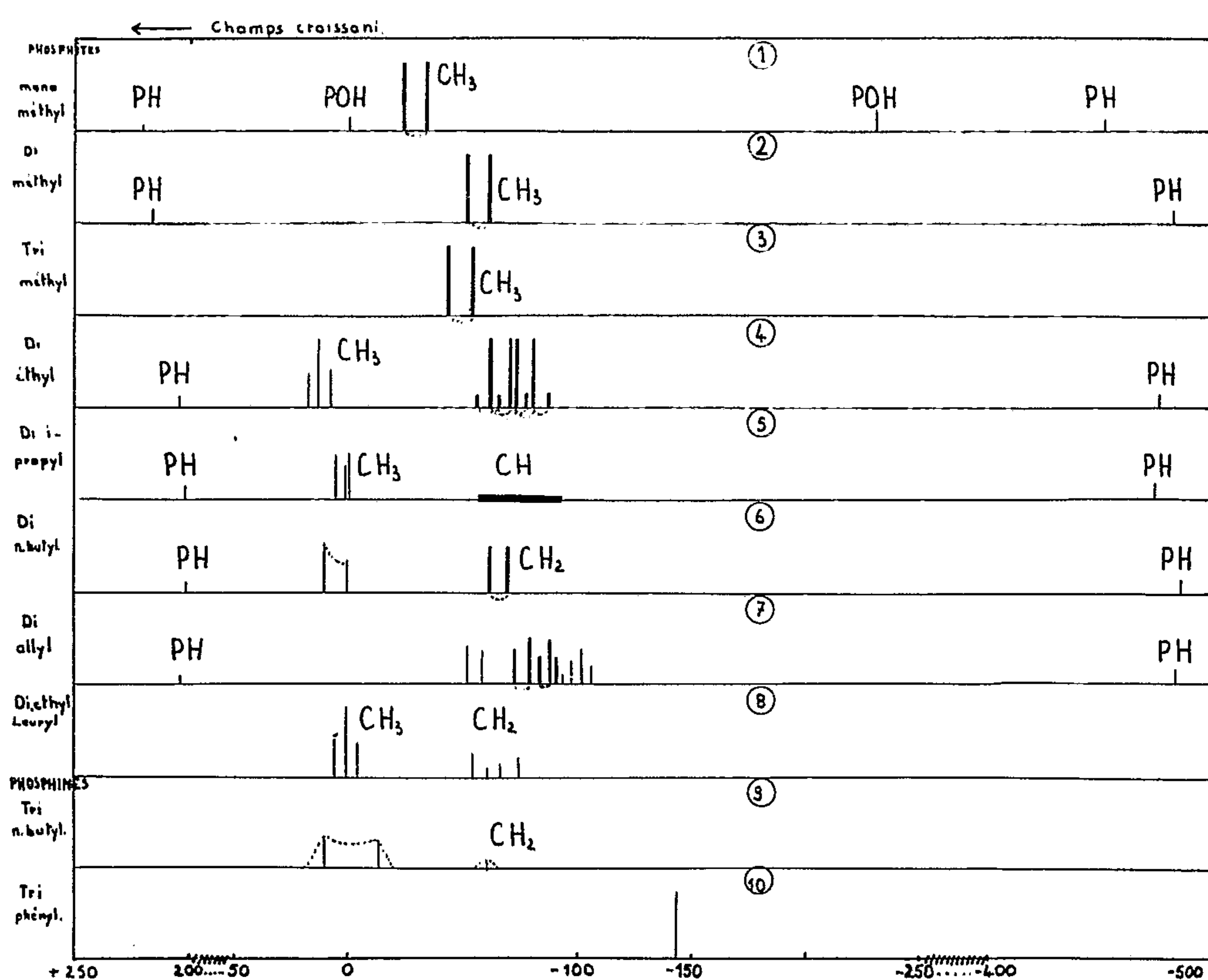
Nous donnons (*fig.* 1), les spectres obtenus : On note les raies *faibles et très éloignées dues au couplage* J *de* PH; elles sont d'intensités sensiblement égales.

2. *Ester monométhylique.* — Nous croyons pouvoir attribuer les bandes situées aux environs de 0 et — 250 Hz à POH : cette dernière se déplace vers les champs élevés si l'on dilue dans le cyclohexane. On aurait ainsi, très approximativement, J ($\underline{P}O\underline{H}$) = 250 Hz. L'existence de bandes PH, quoique faibles, semblerait justifier une formule phosphonate



3. *Esters dialcoyliques.* — On constate sur les spectres un dédoublement par couplage J spin-spin : *a.* de la raie $\underline{P}\,\underline{H}$; *b.* des raies $\underline{P}OC\underline{H}_2R$

(ou $\underline{\mathrm{P}}\mathrm{OC}\underline{\mathrm{H}}\langle{}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{R}}$). Comme dans l'acide phosphoreux [1], [3], [4], [5], on ne met pas en évidence la raie POH attribuable à une structure phosphite, quoiqu'on ait pu attendre pour certains esters un pourcentage notable de cette forme à l'équilibre [6]. Cependant, on constate sur la composante, de fréquence la plus basse, de PH, une variation selon le substituant : *n*-butyl (— 484), allyl (— 483), méthyl (— 480), éthyl (— 474), *i*-propyl (— 472); mais étant donné la précision des mesures, on ne peut



lui accorder trop de valeur. Nous devons donc conclure, provisoirement tout au moins, que la résonance nucléaire ne semble pas donner ici de preuve expérimentale de la tautomérie phosphite-phosphonate. Les valeurs des couplages J sont indiquées, tableau I, avec une précision de $\pm$ 1 %. Pour PH, les valeurs extrêmement élevées du couplage J concordent avec celles de l'acide phosphoreux; de plus, pour les esters étudiés en résonance du phosphore, on constate que les valeurs obtenues sont proportionnelles aux J (phosphore) dans le rapport : moment magnétique P/moment magnétique H, qui est de 0,405 [3].

Pour $\underline{\mathrm{P}}\mathrm{OC}\underline{\mathrm{H}}_2\mathrm{R}$ (ou $\underline{\mathrm{P}}\mathrm{OC}\underline{\mathrm{H}}\langle{}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{R}}$), on constate un dédoublement des raies

du proton correspondantes, d'une dizaine de hertz environ; il est très net, sauf dans le cas de l'ester di-isopropylique où les sept raies CH se dédoublent en une bande peu intense et étalée. Notons qu'inversement, on peut prévoir pour la résonance de P une structure fine du couplage J d'environ 25 Hz, structure que Van Wazer et coll. [1] ne pouvaient mettre en évidence avec la précision de leurs mesures.

Couplage (Hz).	$HPO(OH)_2$. Gutowsky (6365 G).	Roux (35 G).	Roux (15 G).	Cette étude. Ester diméthyl.	Ester diéthyl.	Ester di-*i*-prop.	Ester di-*n*-but.	Ester diallyl.	Ester triméth.
$P\underline{H}$........	707 [3]	702 [5]	698 [5]	696	678	674	685	687	-
$POC\underline{H}_2R$...	-	-	-	12,2	9	-	8,4	9,5	10,5
$\underline{P}H$........	1748 [3]	-	-	1748 [1]	1662 [1]	687* [2]	1662 [1]	-	-
$\frac{J(H)}{J(P)}$.......	0,404	-	-	0,400	0,408	-	0,412	-	-

(*) Le nombre cité semble s'appliquer à la résonance de H, comme l'admet Roux [5b].

4. *Esters di- et triméthyliques.* — Les couplages obtenus sembleraient confirmer l'importance de l'hybridation. Pour $H—\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}—(OCH_3)_2$ (hybridation $sp_3\,d$) la valeur est plus élevée que pour $P(OCH_3)_3$ (p_3 à peu près pure [[3] et [7]]. Il s'agit ici de couplages à travers trois liaisons, ce qui rend moins nette la variation observée.

5. *Phosphines.* — Les résultats sont contradictoires, la raie CH_2 de *n*-butyl étant élargie, alors que le radical phényl montre, avec une bonne précision, une seule raie très fine à la même position que le benzène.

(*) Séance du 22 juin 1959.

[1] J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery et R. C. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5715.
[2] N. Muller, P. C. Lauterbur et J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3557.
[3] H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.
[4] H. S. Gutowsky et D. W. Mc Call, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 162.
[5] D. Roux : *a. Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 511 ; *b. Arch. Sc. Genève*, 10, 1957, p. 209.
[6] G. Quesnel et G. Mavel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 695.
[7] P. J. Frank, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 542.

(*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'oxydation sur le caractère radicalaire du noir de carbone.* Note de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Gaston Henrich**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'oxydation superficielle du noir de carbone augmente la surface spécifique du noir et le taux d'oxygène chimiquement lié au noir. Le taux en radicaux libres des noirs oxydés, est sensiblement constant quelle que soit l'importance de l'oxydation subie par le noir, tout se passe comme si les valences libres qu'on peut déceler en surface du noir de carbone faisaient partie intégrante de sa structure.

Dans une précédente Note [1] nous avons mis en évidence par voie chimique la présence de radicaux libres en la surface du noir de carbone.

L'oxydation ménagée du noir de carbone permet, par destruction des couches superficielles des particules, de renouveler leur surface et l'on peut se demander si les radicaux libres présents initialement en surface seront reformés au fur et à mesure que la surface des particules est renouvelée, ou au fur et à mesure qu'apparaissent en surface des couches d'atomes de carbone initialement contenues à l'intérieur des particules. C'est cette étude que nous avons entreprise.

Les essais ont été effectués sur du noir Philblack 0 [2] oxydé par l'acide nitrique à l'ébullition, technique qui permet une oxydation ménagée, contrôlée par la concentration de l'acide nitrique, le rapport de bain et la durée du traitement oxydant.

Nous avons préparé ainsi sept échantillons de noir oxydé qu'on classe par leur taux en oxygène total et en groupements —COOH superficiels liés au noir qui sont formés au cours de l'oxydation.

Le taux en —COOH des noirs oxydés est déterminé par la méthode dite « à l'acétate de calcium » de Ludtke et le taux en oxygène total par dosage direct en effectuant la combustion du noir en atmosphère d'azote pur, selon la méthode de Unterzaucher [3].

Le tableau I résume les caractéristiques de nos échantillons :

Tableau I.

Noirs.	Oxygène (%).	COOH (%).
Philblack 0 initial	1,15	Négligeable
Noir II	5,05	1,89
» III	9,60	4,02
» IV	10,85	4,95
» V	11,50	5,49
» VI	12,60	6,64
» VII	13,50	7,46
» VIII	15,60	9,08

Les noirs oxydés ont été traités par le 2.2'-azobisisobutyronitrile jusqu'à taux d'azote constant selon la technique déjà décrite [1].

La purification des noirs ainsi traités est effectuée par extraction au benzène dans un appareil Soxhlet jusqu'à taux d'azote constant et le dosage est effectué selon la semi-microméthode de Kjeldahl.

A partir du taux d'azote des noirs traités, le calcul du nombre de radicaux $(CH_3)_2C^*(CN)$ fixés par gramme de noir est alors possible et l'on obtient les résultats rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Noirs.	Taux d'azote des noirs traités (mg/g).	Nombre de radicaux fixés par gramme de noir.
Philblack 0	3,41	$1,47.10^{20}$
Noir II	9,55	4,10 »
» III	15,45	6,64 »
» IV	17,65	7,60 »
» V	18,90	8,13 »
» VI	21,40	9,23 »
» VII	23,00	9,90 »
» VIII	26,20	11,20 »

Ces résultats expérimentaux montrent que par oxydation d'un noir de carbone on augmente considérablement le nombre de radicaux libres superficiels par gramme de noir.

Nous avons cherché par ailleurs comment variait la surface spécifique du noir de carbone au cours du traitement oxydant et le tableau III rassemble les résultats des mesures de surface effectuées par adsorption d'azote (méthode B. E. T.).

TABLEAU III.

Noirs.	Surface spécifique (m^2/g B.E.T.).	Nombre de radicaux fixés par mètre carré.
Philblack 0	75	$1,96.10^{18}$
Noir II	127	3,23 »
» III	188	3,52 »
» IV	250	3,05 »
» V	227	3,57 »
» VI	260	3,55 »
» VII	300	3,30 »
» VIII	314	3,57 »

On constate que la surface des noirs oxydés augmente au fur et à mesure que progresse l'oxydation. Grâce à la connaissance de la surface spécifique, on peut calculer le nombre de radicaux fixés par mètre carré de surface. Le tableau III donne les résultats de ce calcul.

Il est intéressant de noter que pour les noirs oxydés, le nombre de valences libres par unités de surface est une constante voisine de $3,4.10^{18}$,

ceci quel que soit le degré d'oxydation du noir, ce qui permet de supposer que tous ces échantillons ont une structure superficielle identique. D'autre part, le noir Philblack 0 non oxydé fixant en moyenne $1{,}9.10^{18}$ radicaux nitrile isobutyrique par unité de surface (1), on observe que les noirs oxydés ont un taux en radicaux libres supérieurs.

Nous avons pu vérifier que cette augmentation apparente du taux des valences libres est due à une réaction secondaire portant sur certains groupements oxygénés superficiels créés au cours de l'oxydation. L'étude de cette réaction secondaire fera l'objet d'une prochaine Publication.

Ainsi l'expérience montre que la surface mise à nue après départ du carbone détruit par l'oxydation superficielle comporte à nouveau des radicaux créés au cours de l'oxydation en plus des groupements oxygénés chimiquement liés aux particules de noir de carbone formés par l'oxydation.

Tout se passe donc comme si les radicaux libres ou encore les valences libres étaient partie intégrante de la structure des noirs de carbone.

M. Boulangier et les laboratoires des Houillères du bassin de Lorraine ont effectué les dosages d'oxygène, le C.E.R.C.H.A.R., les déterminations de surface spécifique.

(1) J. B. Donnet et G. Henrich, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3230.

(2) Noir industriel de la « Philips Chemical Company ».

(3) J. Unterzaucher, *Bull. Soc. Chim.*, 71, 1953.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la constitution des carbonates complexes de cuivre et de plomb.* Note (*) de M. **Jacques Faucherre** et Mme **Yvonne Bonnaire**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilisation partielle des carbonates de cuivre ou de plomb, neutres ou basiques, en présence d'un excès de carbonates alcalins est un phénomène bien connu. Le présent travail se propose d'élucider la nature et la constitution des ions complexes, bleu intense pour le cuivre, incolore pour le plomb, qui apparaissent au cours de cette solubilisation.

En solution diluée ($[Cu^{++}]$ ou $[Pb^{++}] = 10^{-4}$ M) et en présence d'un excès d'ions $CO_3^{=}$ ($> 10^{-2}$ M) la liqueur est claire. Les ions complexes formés se réduisant de façon réversible à l'électrode à goutte de mercure, leur constitution peut être déterminée par la méthode polarographique.

On sait (cela découle de la loi de Nernst) que chaque fois qu'un ion simple M est engagé dans un complexe, le potentiel de demi-vague de cet ion est repoussé dans des proportions dépendant directement de la stabilité de ce complexe, ainsi que du nombre p d'ions ou molécules complexants X intervenant dans la constitution de celui-ci :



$$(1) \qquad M + pX \rightleftharpoons [MXp].$$

P. Souchay, en collaboration avec l'un de nous ([1]), a montré que, dans le cas simple où n'intervient qu'un seul type d'ions ou molécules complexants dans l'édifice complexe (c'est le cas, nous le montrerons, des carbonates complexes) et à la condition que le processus de décharge soit réversible, la variation du potentiel de demi-vague E 1/2 en fonction de [X], qui doit être en excès, est de la forme

$$(2) \qquad \frac{\partial E\frac{1}{2}}{\partial \log[X]} = -\frac{0,058p}{n},$$

n étant la valence de l'ion métallique M. En portant E 1/2 en fonction de log [X], les points expérimentaux se rangent sur une droite de pente (0,058 p/n), d'où l'on déduit immédiatement p.

Par ailleurs, en soustrayant le potentiel E 1/2 de l'ion simple non complexé de l'ordonnée à l'origine de la fonction (2), on démontre que la différence est égale à

$$(3) \qquad -\frac{0,058}{n}\log K,$$

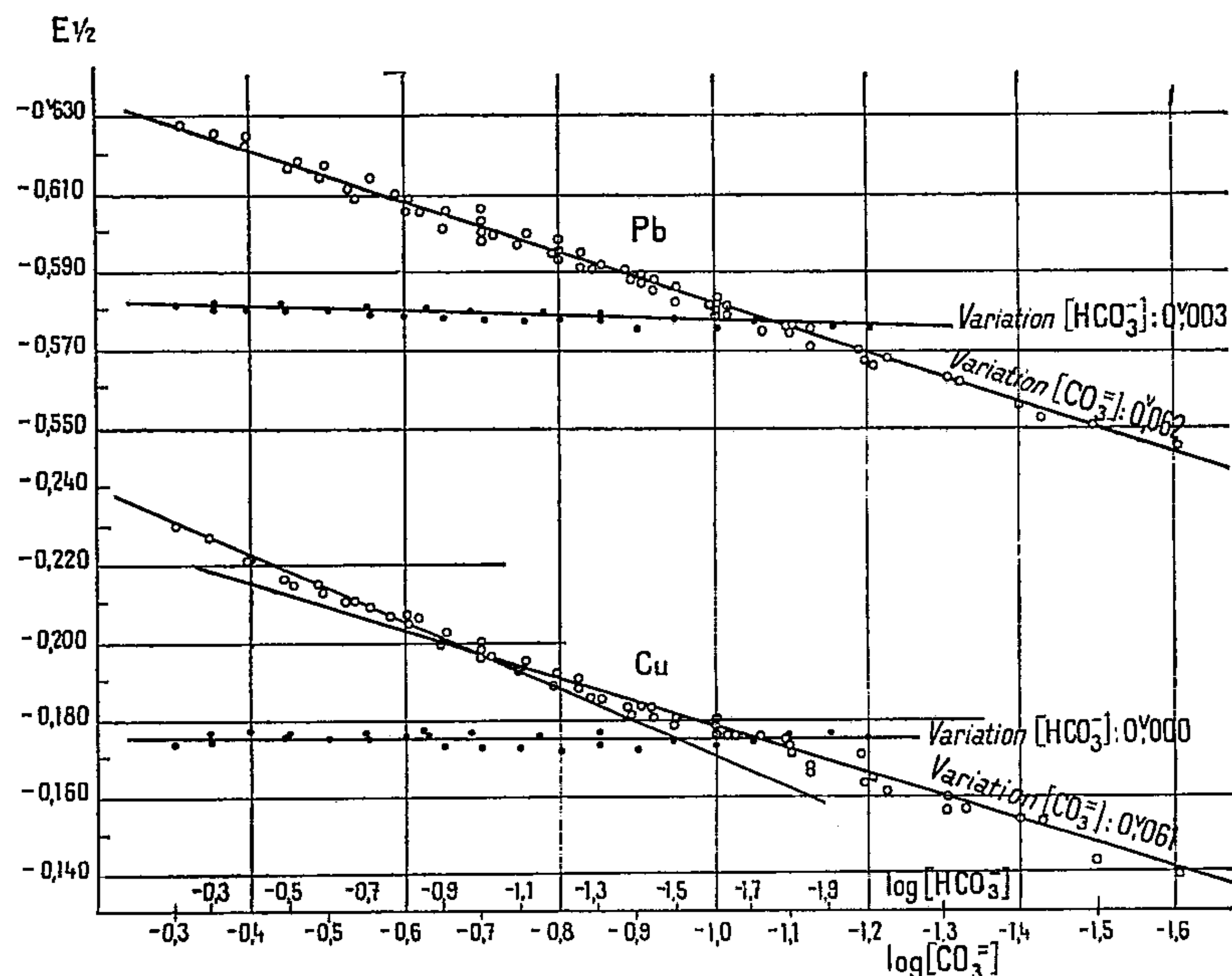
ce qui permet de déterminer la constante de stabilité K de l'ion complexe :

$$K = \frac{[MXp]}{[M][X]^p}.$$

Toutes les solutions préparées sont 10^{-4} M en $Cu(NO_3)_2$ ou $Pb(NO_3)_2$ et 1,7 M en KNO_3 (concentration importante de manière à assurer la constance de la force ionique). L'apport d'ions complexants $CO_3^=$ est réalisé par addition de mélanges variés de $K_2CO_3 + KHCO_3$ dans des proportions telles que $[CO_3^=]$ varie de $2,5.10^{-2}$ à 5.10^{-1} et $[HCO_3^-]$ de 1.10^{-2} à 6.10^{-1} M.

Afin d'éviter la formation de précipités, toujours lents à se redissoudre, on prépare des solutions 10 fois plus concentrées, qui sont ensuite diluées par KNO_3.

Nous avons vérifié que les vagues polarographiques obtenues étaient réversibles et que leur hauteur (par comparaison avec le polarogramme



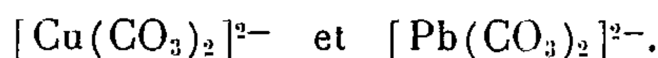
d'un sel thalleux dans les mêmes conditions) correspondait bien au dépôt de 2 F à l'électrode à goutte. Enfin, le pH de chaque solution a été contrôlé à l'électrode de verre.

Pour différentes concentrations, maintenues constantes, de $CO_3^=$, les variations de $[HCO_3^-]$ engendrent une variation de E 1/2 pratiquement nulle; 0,000 v (Cu) et 0,003 v (Pb) pour $[CO_3^=] = 10^{-1}$ M et $[HCO_3^-]$ variant de 1.10^{-2} à 6.10^{-1} M. D'autres expériences, non transcrites sur la figure, faites pour des valeurs fixes de $[CO_3^=]$: 3.10^{-1}, 2.10^{-1} et 7.10^{-2} M, donnent des résultats analogues. Il va sans dire que, pour des valeurs constantes du pH, comprises entre 9,10 et 10,90, la variation de E 1/2 est, elle aussi, nulle.

On peut donc en conclure que, ni les ions HCO_3^-, ni les ions OH^- n'interviennent dans la formation du complexe, qui ne peut être constitué en conséquence que par l'assemblage d'ions Cu^{++} ou Pb^{++} et d'ions $CO_3^=$ dans

des proportions régies par la pente de la droite, $E\,1/2 = f(\log [CO_3^{=}])$. On voit, sur la figure, que les points expérimentaux de cette fonction se rangent sur des droites de pente 0,061 v pour Cu et 0,062 v pour Pb, ce qui, d'après la relation (2), conduit à une valeur de p voisine de 2.

La formule de constitution des carbonate complexes serait donc



$$[Cu(CO_3)_2]^{2-} \quad \text{et} \quad [Pb(CO_3)_2]^{2-}.$$

Dans le cas du cuivre cette formule de l'ion complexe en solution est conforme à celle du sel solide cristallisé $K_2Cu(CO_3)_2$, $1H_2O$, préparé par Poulenc-Ferrand (2).

On remarque, sur la courbe du cuivre, que les points expérimentaux s'éloignent de la droite de pente 0,061 v à partir de $[CO_3^{=}] > 2.10^{-1}$ M et semblent se ranger sur une droite de pente, voisine de 0,087 v, qui correspondrait à un second type d'ion complexe de formule $[Cu(CO_3)_3]^{4-}$. Les limites de variations de $[CO_3^{=}]$ étant notoirement trop étroites dans cette région, nous nous proposons de vérifier ultérieurement l'existence de cet ion par une autre méthode, telle que la spectrophotométrie.

Enfin le potentiel de demi-vague des ions simples, non complexés Cu^{++} et Pb^{++} étant respectivement + 0,010 v et — 0,4175 v dans un milieu de force ionique approximativement égale à celle des mesures précédentes, (KNO_3 1,7 M pour Pb^{++}, KNO_3 1,5 M + HNO_3 0,2 M pour Cu^{++} et 0,005 % de gélatine) et le potentiel de demi-vague de l'ion complexe extrapolé à $\log [CO_3^{=}] = 0$ étant — 0,239 v pour Cu et — 0,655 v pour Pb, la relation (3) permet de calculer la constante de stabilité K des deux carbonates complexes. On trouve :

$$\frac{[Cu(CO_3)_2^{=}]}{[Cu^{++}][CO_3^{=}]^2} = 10^{8,6} \qquad \text{et} \qquad \frac{[Pb(CO_3)_2^{=}]}{[Pb^{++}][CO_3^{=}]^2} = 10^{8,2} \quad \text{à } 18^{\circ}\text{C}.$$

La vague de l'ion simple Cu^{++} n'étant réversible qu'en milieu acide, nous avons dû mesurer le potentiel de demi-vague de cet ion dans une solution 1,5 M en KNO_3 et 0,2 M en HNO_3, qui ne correspond à la force ionique des solutions du complexe qu'à la condition d'assimiler l'activité des ions K^+ à celle des ions H^+, ce qui n'est qu'approximatif.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 529.

(2) Poulenc-Ferrand, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 883 et 1, 1934, p. 1067.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le caractère uniforme du durcissement structural dans la solution solide aluminium-nickel.* Note de MM. **Henry Martinod** et **Jean Calvet**, présentée par M. Maurice Roy.

Un durcissement isotherme partiel influence de façon continue la suite du phénomène à une autre température. Une réversion peut se produire ; elle apparaît progressivement en fonction des conditions thermiques et accélère l'évolution ultérieure à basse température. Ces faits renforcent l'hypothèse émise d'un dédoublement de la solution solide de même nature dans un large intervalle de température.

L'étude du durcissement isotherme de la solution solide Al-Ni [1] a été suivie de l'examen de ce qui se passe lorsque l'alliage à 0,0375 % Ni trempé à l'eau à partir de 635° et durci à divers degrés à une température θ_1 est transféré à une autre température θ_2 après refroidissement à l'huile.

Premier cas : $\theta_2 > \theta_1$. — A chaque valeur de θ_1 correspond alors une valeur de θ_2 (courbe *r*, *fig.* 1) au-dessus de laquelle on peut déceler une rétrogradation très rapide du durcissement fait à θ_1. La figure 2 montre l'allure de cette réversion lorsque l'alliage parvenu à divers stades de son évolution à 225° est transféré à 350°. D'une façon générale, le ramollissement est d'autant plus important et il peut être décelé sur un état de durcissement d'autant plus avancé que θ_1 est plus basse et θ_2 plus élevée (*fig.* 3); il n'est complet que pour le début du durcissement et pour une température de réversion très élevée, il ne conduit alors jamais à une dureté inférieure à celle de l'alliage trempé. De plus, on doit souligner qu'on n'a pu observer aucune réversion sur l'état de durcissement complet même lorsque celui-ci est obtenu à la plus basse température (175°). Au-dessous de la courbe *r* le durcissement commencé à θ_1 se poursuit à θ_2 sans ramollissement préalable.

225° étant la température de revenu isotherme la plus élevée pour laquelle on n'observe pas encore de diminution du durcissement maximal, si $\theta_2 > 225°$, qu'il y ait ou non réversion, le durcissement amorcé à θ_1 continue à θ_2 plus rapidement que le durcissement direct, et il conduit à une dureté maximale qui peut être beaucoup plus élevée. La figure 4 montre pour $\theta_2 = 300°$ comment varie le durcissement en fonction du durcissement ΔH réalisé à diverses températures; le maximum atteint ne dépend pratiquement pas de θ_1 tant que θ_1 reste $\leqq 225°$, par contre, il diminue progressivement quand θ_1 croît au-dessus de 225°. Pour une valeur donnée de θ_1 le maximum du durcissement final est fonction décroissante de θ_2 et se rapproche du maximum de durcissement direct lorsque θ_2 tend vers 225°.

Si $\theta_2 \leqq 225°$ le durcissement commencé à θ_1 continue à θ_2 exactement comme si l'état atteint à θ_1 l'avait été à θ_2, tout est identique aussi bien la vitesse de durcissement que la dureté finale.

Deuxième cas : $\theta_2 < \theta_1$. — Si $\theta_1 \leqq 225^\circ$: pas de changement à θ_2 sur ce qui s'y serait passé directement sauf, dans certains cas, au début, une faible accélération du durcissement. Si $\theta_1 > 225^\circ$ l'accélération initiale

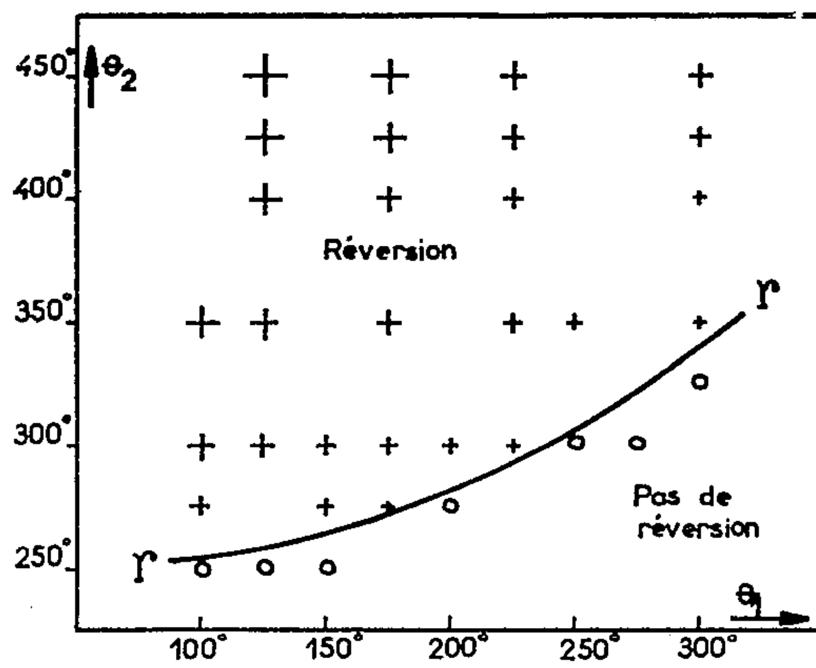


FIG. 1

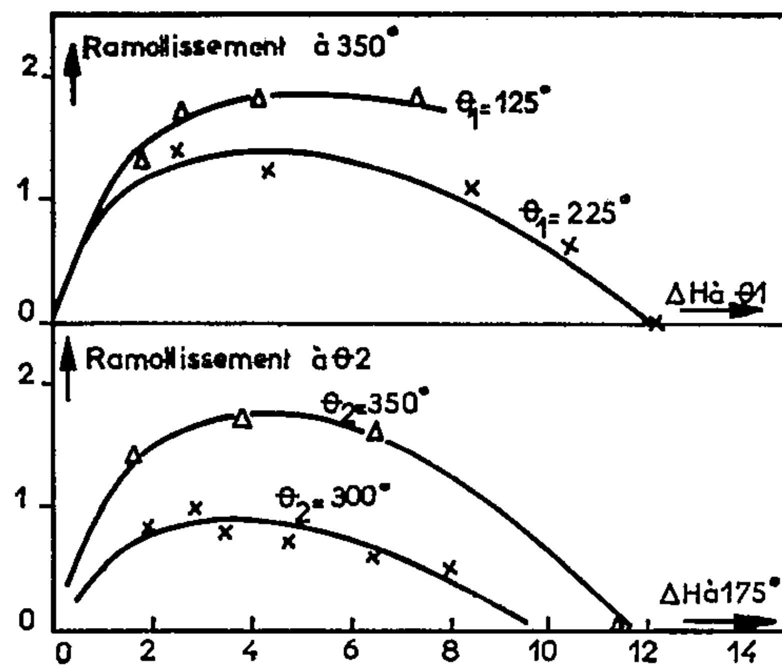


FIG. 3

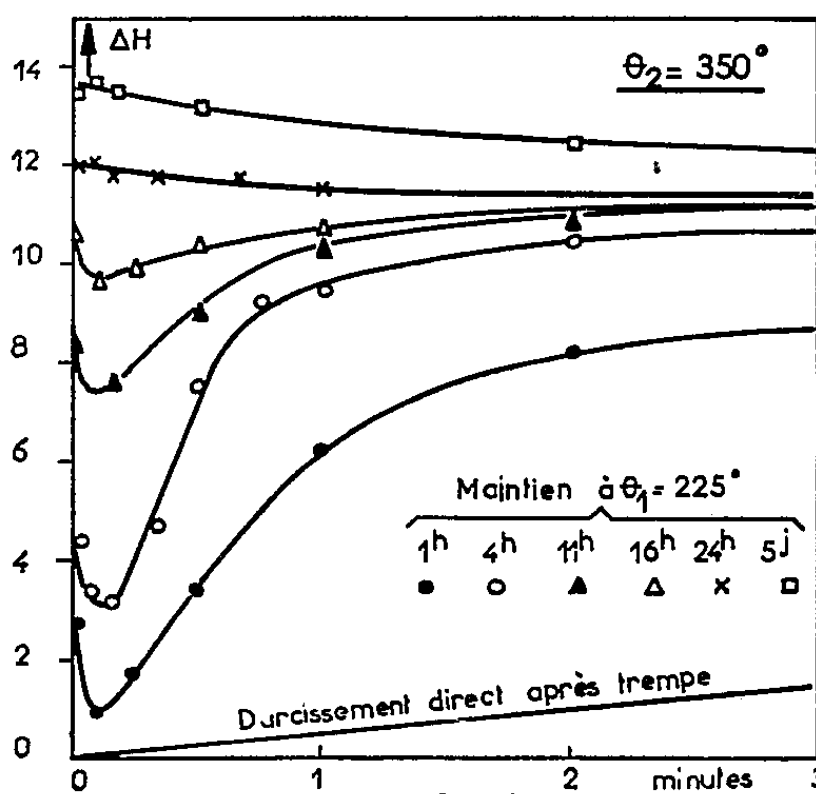


FIG. 2

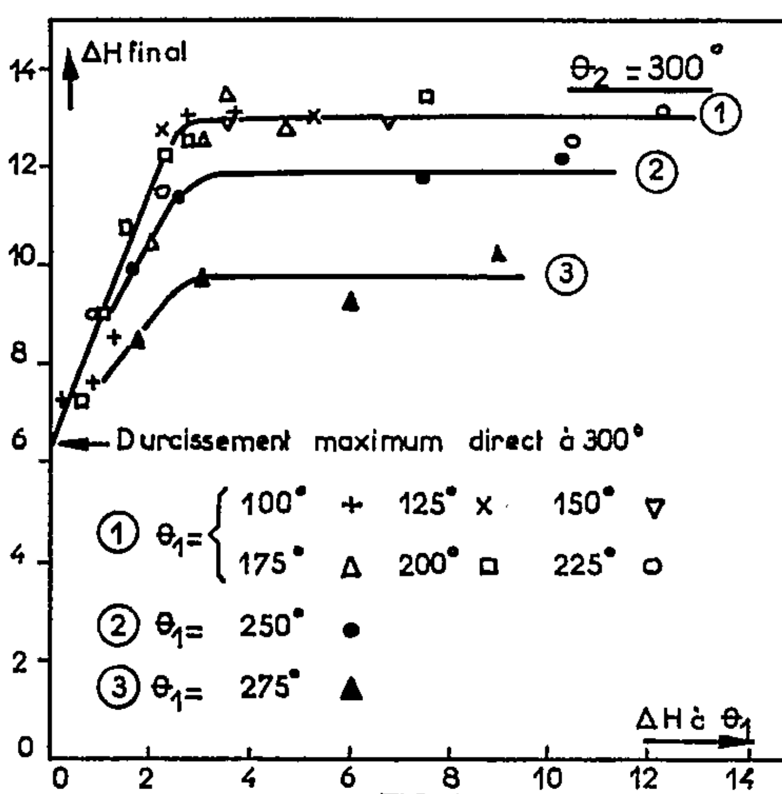


FIG. 4

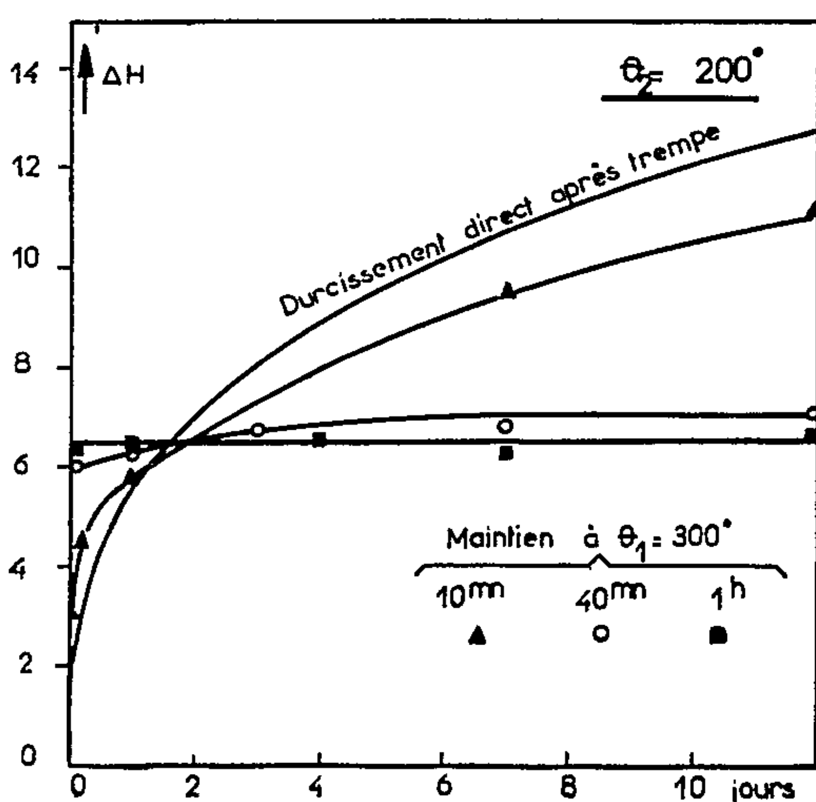


FIG. 5

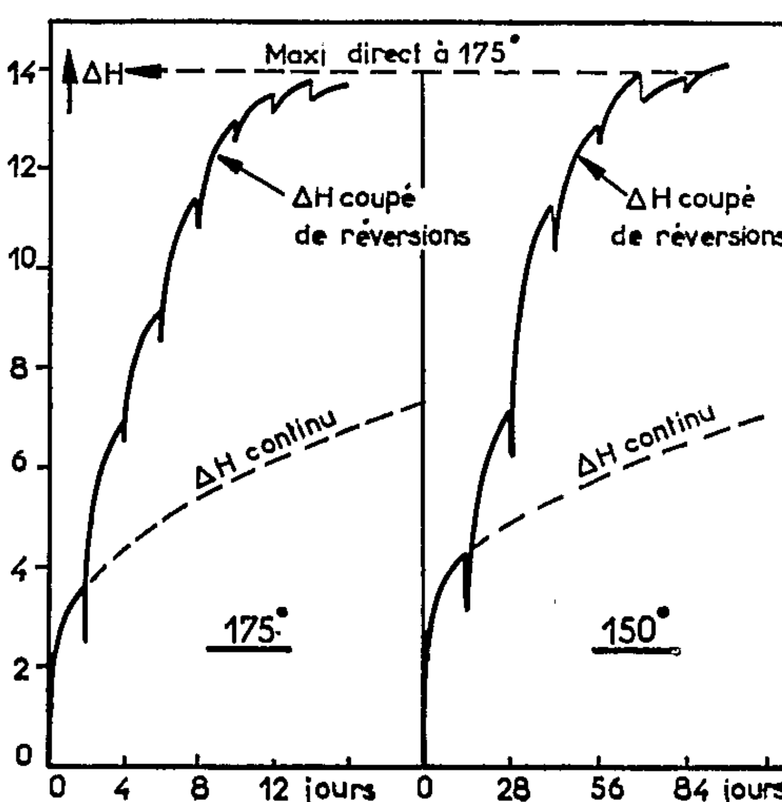


FIG. 6

à θ_2 est un peu plus forte mais le durcissement maximal est diminué d'autant plus que le durcissement à θ_1 a été plus important (*fig.* 5). Dans les deux cas si le durcissement maximal à θ_1 a été atteint il n'y a plus de changement de dureté à θ_2 autre que l'éventuel ramollissement lent par « over aging ».

Enfin, autre caractère particulier important, la solution solide Al-Ni durcie à θ_1, révertie à θ_2, puis replacée à θ_1, durcit à nouveau jusqu'à la dureté maximale directement accessible à θ_1; mais, à l'inverse de ce qui a lieu dans la solution solide Al-Cu, le nouveau durcissement à θ_1 est non pas ralenti mais fortement accéléré. L'expérience montre qu'on peut ainsi, en passant par des réversions successives, atteindre beaucoup plus rapidement le durcissement complet à θ_1 lorsque θ_1 est bas. Par exemple (*fig.* 6), on obtient déjà, au bout de 12 jours à 175°, le même durcissement maximal qu'après 450 jours; en 70 jours à 150° on arrive encore au même maximum, ce durcissement complet est peu accessible directement sans la réversion puisqu'après 800 jours on dépasse à peine la moitié de cette valeur. Des essais analogues à 125° sont entrepris, mais ne sont pas encore terminés après 600 jours.

En conclusion, au passage à une autre température même beaucoup plus élevée le durcissement, à mesure qu'il est plus complet, échappe de plus en plus complètement à la rétrogradation qui témoigne de la destruction des éléments durcissants. Une réversion très partielle traduit probablement la dissolution des noyaux les plus petits selon l'hypothèse de Becker qui admet l'instabilité des germes de dimension inférieure à la taille critique [2]. Mais, d'une façon générale, ce qui n'a pas été altéré ou ce qui subsiste agit d'une façon continue sur la suite de la transformation; cela nous semble étayer l'hypothèse émise d'un mode de dédoublement de la solution solide qui reste sensiblement de même nature dans un intervalle étendu de température.

(1) H. Martinod et J. Calvet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1462.
(2) *Z. Metallkunde*, 29, 1937, p. 245.

(*Office National d'Études et Recherches aéronautiques, Châtillon-sous-Bagneux.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Transition entre niveaux π donneur-accepteur comme mécanisme de catalyse à l'intérieur du complexe enzyme-métal-substrat.* Note de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

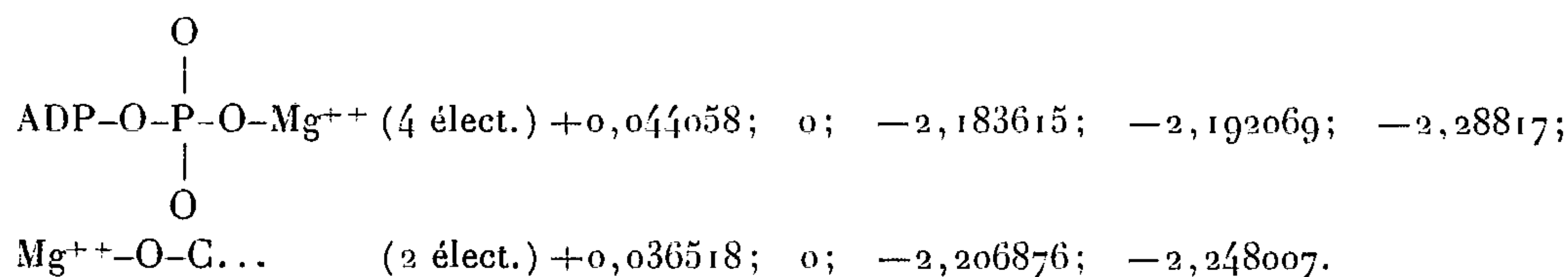
Étude du transfert d'un ou de deux groupements phosphate sur un substrat accepteur. La réaction est amorcée par la transition d'une paire d'électrons π de la plus haute orbitale occupée de la molécule phosphate-Mg^{++} sur la plus basse orbitale libre de la molécule Mg^{++} substrat accepteur. De la nouvelle répartition des charges dépend la rupture ou la formation de nouvelles liaisons.

Le groupement phosphate possède quatre électrons délocalisés. Dans la formation d'un complexe chélaté avec Mg^{++} on peut supposer que Mg^{++}—O—P—O sont dans un même plan ainsi que les deux groupements de liaison du substrat accepteur. Leurs orbitales π sont donc dans des plans parallèles.

Les calculs ont été faits en prenant pour base les paramètres de C. Les potentiels d'ionisation étant en eV $I_C = -11,21$; $I_P = -10,98$; $I_O = -13,55$; $I_M = (I_1 + I_2)/2 = -11,285$.

1. TRANSFERT DU GROUPEMENT PHOSPHATE TERMINAL DE L'ADÉNOSINE TRIPHOSPHATE (ATP) (exemple : Hexokinase). — Mg^{++} est lié à deux atomes O du groupement phosphate terminal de l'ATP et par deux autres liaisons hybrides au glucose.

Niveaux des orbitales :



ADP-O-P(O)(O)-O-Mg^{++} (4 élect.) $+0,044058$; 0 ; $-2,183615$; $-2,192069$; $-2,28817$;

Mg^{++}-O-C... (2 élect.) $+0,036518$; 0 ; $-2,206876$; $-2,248007$.

Les orbitales π de deux substrats étant dans des plans parallèles dans le complexe chélaté ayant Mg^{++} comme ion central, la molécule de complexe de transition a pour son système d'électrons délocalisés des orbitales dont les niveaux sont superposés. Dans ce système l'orbitale occupée de plus haut niveau du groupement phosphate ($-2,192069$) est juste au-dessus du niveau de la plus basse orbitale libre ($-2,206876$) de l'anneau que forment les liaisons hybrides du glucose avec Mg^{++}.

Deux électrons π du phosphate vont passer sur cette orbitale libre du glucose.

L'ATP est devenu donneur d'électrons et le glucose accepteur. Ces niveaux étant très voisins on pourrait penser que la réaction est réversible.

Charges et indices de liaisons. — Le calcul des nouvelles charges sur les atomes va indiquer quelles perturbations sont provoquées par ce transfert.

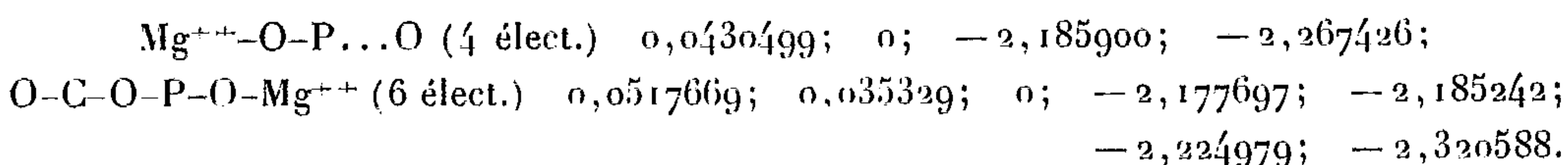
Mg^{++}.	O_{PP}.	O_a.	P.	O_{PC}.	C.	O_b.	Mg^{++}.
$-0,187$	$+0,34$	$-0,496$	$+0,77$	$-0,43$	$+0,88$	$-0,68$	$-0,19$

L'atome O_{PC} fortement négatif reste lié à P et peut se lier à C (fortement positif et qui, dans la structure géométrique, est près de lui).

O_{PP} étant très fortement positif la liaison P—O_{PP} va se rompre. Le calcul des longueurs de liaison CO d'après les indices de liaisons selon la méthode de Gordy donne : C=O_b = 1,30 A, C—O_{PC} = 1,55 A.

2. Transfert du groupement phosphate sur un acide adénylique. — Mg^{++} est lié à O_{PC} et aux atomes O_a et O_b et, d'autre part, à un O_P du groupement phosphate terminal d'un acide adénylique.

Niveaux :


Mg^{++}-O-P...O (4 élect.) 0,0430499; 0; —2,185900; —2,267426;
O-C-O-P-O-Mg^{++} (6 élect.) 0,0517669; 0,035329; 0; —2,177697; —2,185242; —2,224979; —2,320588.

Le plus haut niveau occupé (— 2,1859) du groupement de liaison de l'acide adénylique se trouve être très voisin d'un des niveaux occupé (—2,1852) du composé contenant le groupement phosphate donneur. Ce niveau peut être considéré comme un niveau dégénéré du complexe de transition.

Charges et indices de liaison :

O_P.	O_a.	P.	O_{PC}.	C.	O_b.	Mg^{++}.
—0,72	—0,84	+0,83	+0,42	+0,67	—0,19	—0,18

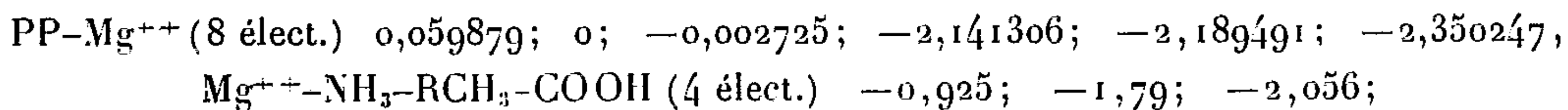
Indices de liaison : O_{PC}—P : 0,224691 et O_{PC}—C : 0,329013.

O_{PC} est fortement positif et la charge positive de P étant plus grande que celle de C en même temps que l'indice de liaison O—P est plus faible que l'indice de liaison OC confirment que la rupture doit avoir lieu entre P et O_{PC}. Liaison possible entre O_P et P.

Les réactions 1 et 2 ne sont pas réversibles car dans la première la liaison se fait entre O_{PC} et C alors que la rupture dans la seconde réaction intéresse la liaison O_{PC} avec P.

3. Utilisation du groupement POP de l'ATP. — L'ion métallique est lié seulement à un atome O de chaque groupement phosphate. Il n'est pas lié à l'atome O_{PP} qui unit les deux atomes P. L'énergie (—PP) est utilisée *in vivo* dans la synthèse des protéines. Dans le schéma de Lippmann ([2]) il y a liaison entre le groupement PP et la ou les protéines.

Niveaux :


PP-Mg^{++} (8 élect.) 0,059879; 0; —0,002725; —2,141306; —2,189491; —2,350247,
Mg^{++}-NH_3-RCH_3-COOH (4 élect.) —0,925; —1,79; —2,056;

Le plus haut niveau occupé de PP (— 0,002725) est au-dessus du plus bas niveau libre de la protéine (— 0,925). Donc PP peut être donneur.

Charges (POP—Mg^{++}) :

O_a.	P_{ATP}.	O_{PP}.	P_{ADP}.	O_b.	O_P.
—0,96	+0,44	—0,0092	+0,44	0,04	+0,16

Les atomes P ont à peu près la même charge positive que dans la molécule ATP libre, par contre l'atome O_{PP} qui les lie est devenu faiblement négative renforçant la liaison entre les deux groupements phosphate terminaux. L'atome O_P qui lie le groupement PP à la molécule AMP est plus fortement positif que dans la molécule ATP libre. Cependant comme l'atome P du groupement PP est plus faiblement positif que l'atome P_{AMP} (+ 0,60) la liaison se rompra entre O_P et la molécule de AMP.

Dans la protéine les charges se portent sur C=O accepteur rendant OH plus labile.

Discussion. — *Mécanisme de la catalyse à l'intérieur du complexe enzyme-métal-substrat considéré comme complexe de transition* [1]. — La formation du complexe chélaté a pour premier effet de délocaliser les électrons π sur les atomes de l'anneau formé par la molécule de substrat et l'ion métallique. L'ion métallique central, qui lui, appartient à tous les anneaux du complexe chélaté règle la délocalisation sur l'ensemble de la molécule de complexe. Suivant la structure électronique de l'ion métallique et en tenant compte de la structure électronique des atomes des substrats ainsi que de la configuration géométrique du complexe formé, le mécanisme de la catalyse peut se résumer ainsi :

I. *Dissociation d'une liaison de forte résonance.* — La liaison devient plus labile par la perte de ses électrons délocalisés :

a. Dans un complexe covalent avec des ions des métaux de transition possédant des orbitales 3*d* libres : L'ion métal joue le rôle d'accepteur (Mn^{++}, Co^{++}).

b. Dans un complexe ionique avec un ion métallique fortement électropositif. Les charges sont retenues par les groupements de liaison négatifs afin de donner des liaisons fortement électrostatiques avec l'ion métallique.

Ces délocalisations se font aux dépens de la liaison multiple et peuvent amener les atomes de cette liaison à être suffisamment positifs pour que leur répulsion provoque la rupture de la liaison.

II. *Transfert d'un groupement possédant une paire libre ou une grande résonance entre ses atomes.* — *a.* Une paire libre sur le groupement de liaison avec un ion métallique de transition accepteur. Cette paire libre peut être « acceptée » dans une orbitale non pleine de l'ion métallique. Elle peut ensuite être transferrée sur un substrat accepteur lié à l'ion métallique, si donneur et accepteur sont dans le même plan et ont des orbitales π de niveaux très voisins permettant la transition électronique.

b. Transfert d'un groupement de forte résonance dans un complexe ionique : Les charges se portent sur les atomes négatifs de liaison avec l'ion métallique et il peut y avoir transfert comme nous venons de le voir ici avec un accepteur.

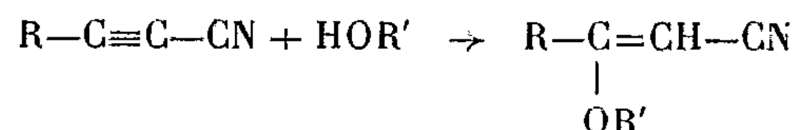
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 932 et 2364 ; 248, 1959, p. 971 et 3562.

(2) *Symposium of the enzyme action*, 1953, p. 804.

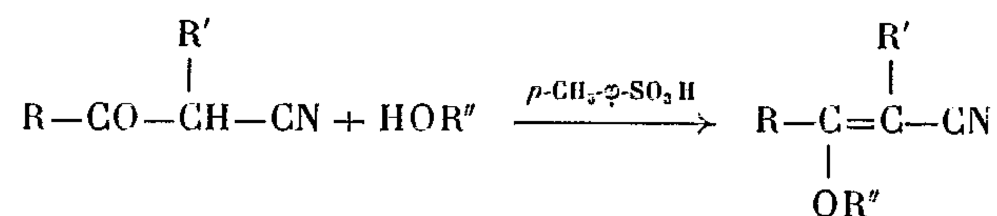
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone : Préparation des dérivés O-alcoylés.* Note de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools primaires et secondaires réagissent avec la cyano-2 cyclopentanone en présence d'acide paratoluènesulfonique, en donnant les alcoxy-2 cyclopentènenitriles correspondants. Parmi les alcools étudiés l'alcool allylique fait exception; il conduit à l'allyl-2 cyano-2 cyclopentanone.

Moureu et Lazennec [1] ont préparé des acrylonitriles β-alcoxylés par addition d'alcools à la triple liaison des nitriles α-acétyléniques en présence de catalyseurs basiques,

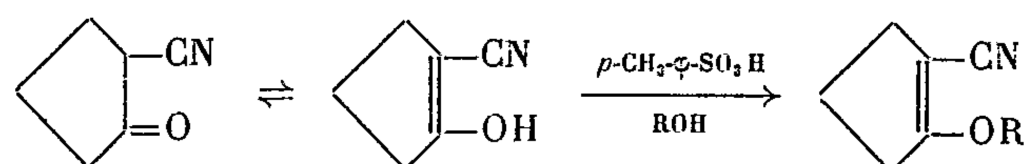


A partir des nitriles β-cétoniques on peut arriver aux mêmes résultats en utilisant la méthode de Chase et Walker [2] qui a permis par la suite de bloquer les groupements carbonyles des composés cétoniques,

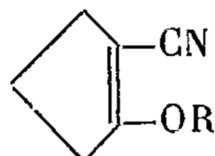


(les auteurs n'ont utilisé que l'alcool isobutylique).

Nous avons utilisé cette technique pour préparer les alcoxy-2 cyclopentènenitriles par action de divers alcools primaires et secondaires sur la cyano-2 cyclopentanone [3]



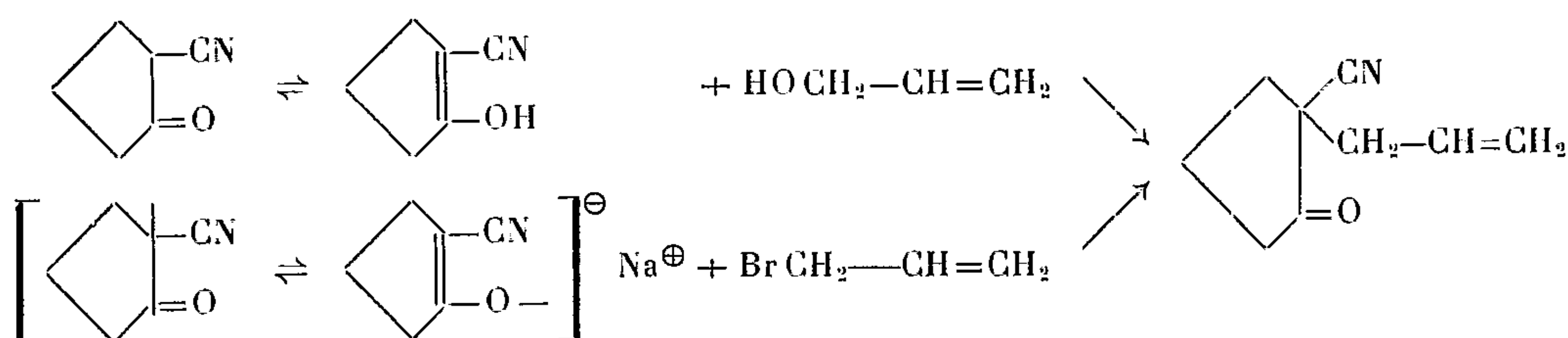
Le mélange de nitrile β-cétonique (M) et d'alcool (M + 10 %) est chauffé en milieu toluénique en présence d'acide paratoluènesulfonique. Un séparateur de Dean et Stark permet d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. Après élimination de la quantité théorique d'eau et refroidissement, le mélange est lavé successivement à l'eau, à la soude 5 N, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et distillation du toluène, les éthers énoliques ci-dessous sont obtenus, avec des rendements de 75 à 80 %.



R.	Formule brute.	Ép (°C).	n_D^t.	d_4^t.
C_2H_5	$C_8H_{11}ON$	$118\text{-}120_{22}$	$1{,}4852^{15}$	$1{,}026^{15}$
$(CH_3)_2CH$	$C_9H_{13}ON$	$124\text{-}125_{27}$ (F 35°)	-	-
$(CH_3)_2CH—CH_2$ (*)	$C_{10}H_{15}ON$	125_{13}	$1{,}4810^{16}$	$0{,}974^{16}$
(cyclohexyl) CH (*)	$C_{12}H_{17}ON$	$128\text{-}129_2$	$1{,}5102^{15}$	$1{,}035^{15}$
(C_6H_5) —CH_2 (*)	$C_{13}H_{13}ON$	$157\text{-}158_2$	$1{,}5614^{15}$	$1{,}096^{15}$

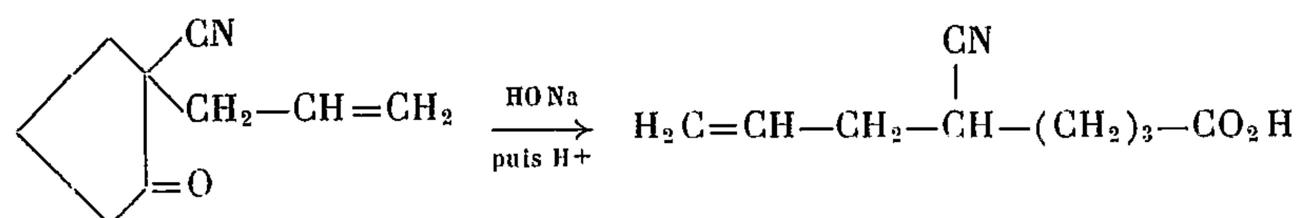
(*) Les spectres infrarouges de ces dérivés sont caractérisés par une très forte bande $\nu = 2\,190 \pm 5$ cm⁻¹ correspondant au nitrile, et par la bande de la double liaison cyclopenténique $\nu = 1\,615 \pm 10$ cm⁻¹.

Avec l'alcool allylique par contre, nous isolons, avec un rendement de 41 %, l'allyl-2 cyano-2 cyclopentanone, identique au produit obtenu par O. Riobé et L. Gouin (⁴) par action du bromure d'allyle sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone.



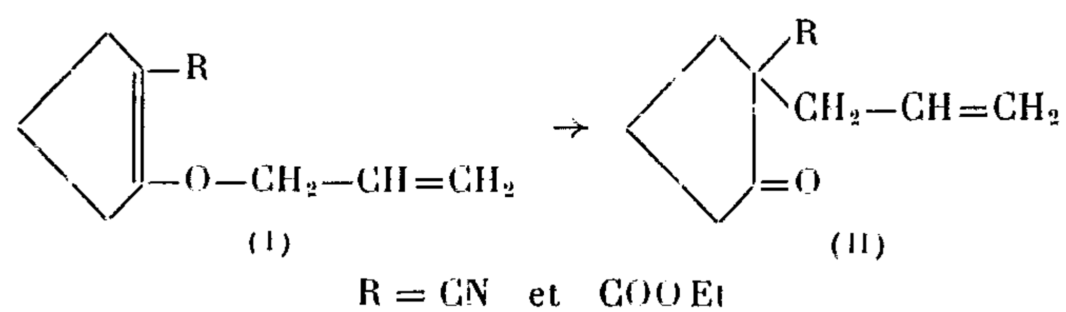
De plus, nous isolons, après acidification des eaux de lavage et extraction benzénique, une fraction assez importante de cyano-5 octène-7 oïque ($C_9H_{13}O_2N$); $É_{19}$ 202°; n_D^{22} 1,4646; d_4^{22} 1,036.

Cet acide se forme lors du lavage à la soude, par ouverture du noyau cyclopentanonique de l'allyl-2 cyano-2 cyclopentanone,



La formation du dérivé C-allylé dans les conditions décrites est également observée, quoique avec un rendement moindre, avec la carbéthoxy-2 cyclopentanone. L'allyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone isolée s'identifie parfaitement au produit déjà décrit par Marvel et Moyer (⁵).

Cette formation exclusive du dérivé C-allylé peut être interprétée en admettant une transposition immédiate de l'isomère O (I) en isomère C (II), par un mécanisme analogue à celui décrit par Claisen [6],



(1) MOUREU et LAZENNEC, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906, p. 526.
(2) B. H. CHASE et J. WALKER, *J. Chem. Soc. G. B.*, 1953, p. 3518.
(3) M. LAMANT, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 92.
(4) O. RIOBE et L. GOUIN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1889.
(5) C. S. MARVEL et WENDEL W. MOYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4992.
(6) L. CLAISEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 3157.

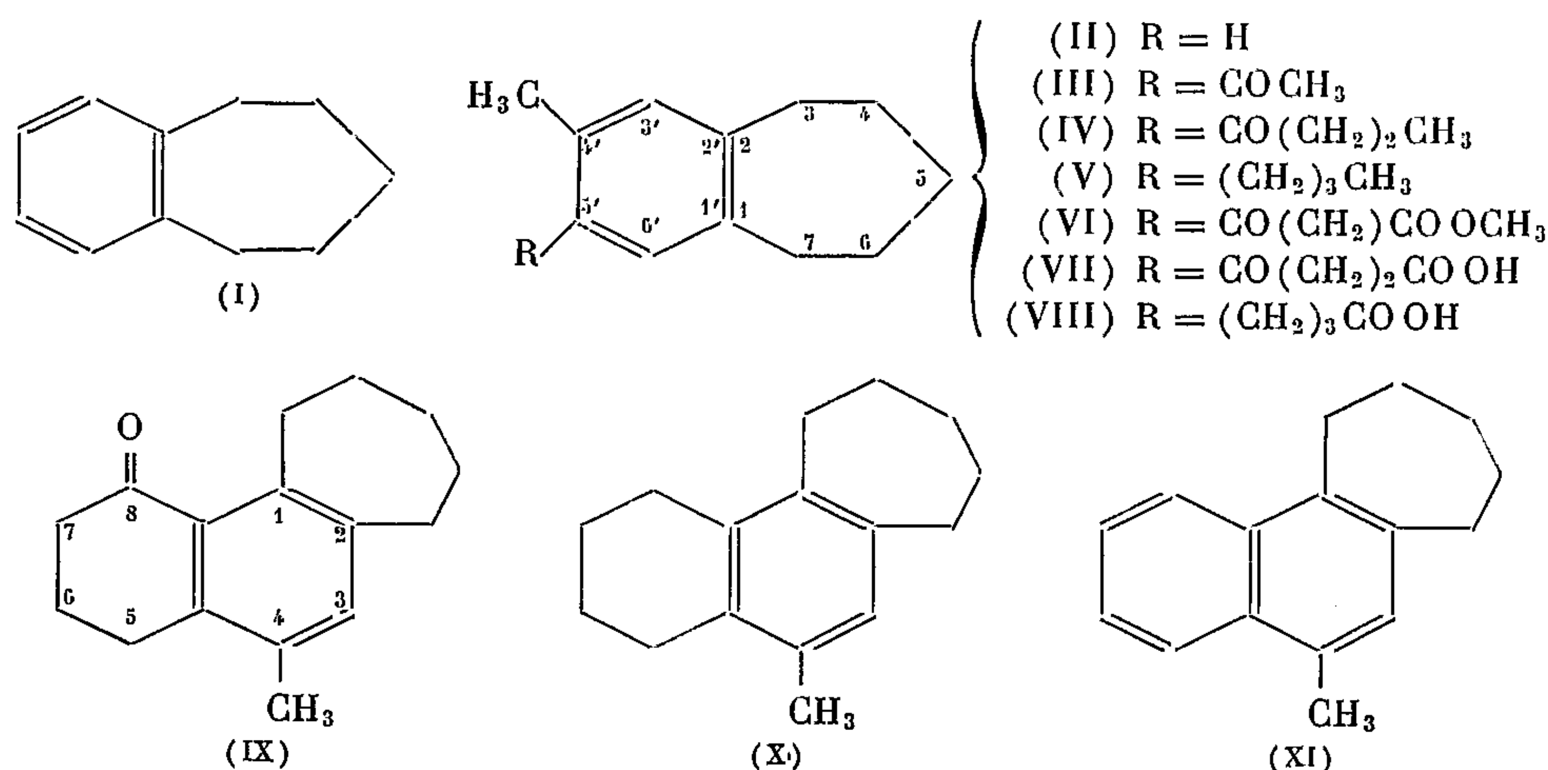
(*Université catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la substitution dans le noyau du benzo-1.2 cycloheptène.* Note de MM. **Robert Legros** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont étudié la substitution du méthyl-4′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts et établi que cette réaction, sans être univoque, donne comme produit prépondérant le dérivé cétonique-5′ substitué.

La substitution du benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (I) a déjà été étudiée : cette opération effectuée au moyen de la réaction de Friedel-Crafts se fait de *façon univoque* avec production du dérivé cétonique-4′ substitué [1].

Dans la présente Note nous avons appliqué la même réaction à un dérivé-4′ monoalcoylé de l'hydrocarbure (I) : le méthyl-4′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (II). Cet hydrocarbure a été condensé, en présence de $AlCl_3$ et dans le CS_2, avec les chlorures d'acides suivants : chlorures d'acétyle, de butyryle et du monoester méthylique succinique. Nous avons obtenu dans tous les cas avec un rendement de 70 % environ les cétones attendues qui semblent être un mélange où prédomine le dérivé-4′.5′ disubstitué. Nous avons isolé respectivement : le méthyl-4′ acétyl-5′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (III), le méthyl-4′ butyryl-5′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (IV) réduit facilement en méthyl-4′ butyl-5′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (V), le méthyl-4′ ω-carbométhoxy-propionyl-5′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (VI). La saponification de cet ester nous conduit à l'acide correspondant (VII) qui, après purification et réduction, nous donne le méthyl-4′ γ-carboxypropyl-5′ benzo-1′.2′ : 1.2 cycloheptène (VIII).



La structure de cet acide F 77°,5 est établie par la cyclisation de son chlorure en céto-8 tétrahydro-5.6.7.8 méthyl-4 cyclohepténo-1.2 naphtalène (IX). Cette cétone a été à son tour réduite en l'hydrocarbure (X). La déshydrogénation de ce dernier sur charbon palladié à 310° nous conduit

au méthyl-4 cyclohepténo-1.2 naphtalène (XI), dont la synthèse a été effectuée à partir du méthyl-4 céto-3' cyclohepténo-1.2 naphtalène déjà décrit (²). La structure de l'hydrocarbure (XI) est ainsi établie de façon certaine et par conséquent celle de l'acide (VIII), F 77°,5.

Description des corps nouveaux obtenus. — (II) $C_{12}H_{16}$, $E_{13,3}$ 114-114°,5; d_4^{22} 0,948; $n_D^{21,1}$ 1,5381, liquide incolore obtenu avec 90 % de rendement par réduction de la *méthyl-4' benzo-1.2 cycloheptènone-3* (²), au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon.

(III) $C_{14}H_{18}O$, $É_{16}$ 181°, d_4^{23} 1,032; n_D^{23} 1,5581, huile incolore. *Oxime* $C_{14}H_{19}ON$ paillettes incolores F 126°. *Semicarbazone* $C_{15}H_{21}ON_3$, paillettes brillantes F_{inst} 188°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{20}H_{24}O_4N_4$, cristaux rouge ocre F 142°.

(IV) $C_{16}H_{22}O$, $É_{14}$ 196-196°,5, d_4^{24} 1,006, $n_D^{23,5}$ 1,5442, huile incolore. *Oxime* $C_{16}H_{23}ON$, cristaux incolores, F 93°.

(V) $C_{16}H_{24}$, $É_{13}$ 165°, $d_4^{24,5}$ 0,928, $n_D^{23,2}$ 1,5279, huile incolore.

(VI) $C_{17}H_{22}O_3$, $É_2$ 180-182°, huile très visqueuse, d_4^{24} 1,106, $n_D^{23,6}$ 1,5451.

(VII) $C_{16}H_{20}O_3$, paillettes incolores F 119°.

(VIII) $C_{16}H_{22}O_2$, $É_{2,5}$ 187,5-188°, huile visqueuse cristallisant très rapidement, cristaux incolores, F 77°,5. *Amide* correspondant $C_{16}H_{23}ON$ paillettes brillantes, F 148°.

(IX) $C_{16}H_{20}O$, $É_2$ 162-165°, huile jaune très visqueuse cristallisant peu à peu, obtenue avec 80 % de rendement par cyclisation du chlorure de l'acide (VIII), au moyen de $SnCl_4$ dans le CS_2. Cristaux incolores, F 63°,5. *Oxime* $C_{16}H_{21}ON$, cristaux incolores, F_{inst} 160°,5. *Semicarbazone* $C_{17}H_{23}ON_3$ poudre microcristalline incolore, F_{inst} 199°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{22}H_{24}O_4N_4$, paillettes rouges, F_{inst} 176°,5.

(X) $C_{16}H_{22}$, $É_2$ 140°, huile incolore visqueuse cristallisant dans l'éther de pétrole. Cristaux incolores, F 50°, ne donnant aucun complexe moléculaire avec l'acide picrique et autres réactifs analogues.

(XI) $C_{16}H_{18}$. Obtenu avec 80 % de rendement au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon, $É_2$ 147°, cristallise de suite, aiguilles incolores (alcool), F 76°. *Picrate* $C_{22}H_{21}O_7N_3$, aiguilles rouge ocre (alcool absolu), F 99°. *Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone* $C_{29}H_{23}O_7N_3$, paillettes rouge violacé, F 118,5-119°.

(¹) P. Cagniant, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1623.
(²) R. Legros et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3179.

(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de la formyl-2- et formyl-4 quinoléine et de leurs dérivés fonctionnels azotés.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations qualitatives entre les absorptions de la formyl-2 et formyl-4 quinoléine et de leurs dérivés fonctionnels azotés sont, en général, analogues à celles constatées entre les mêmes dérivés de la pyridine.

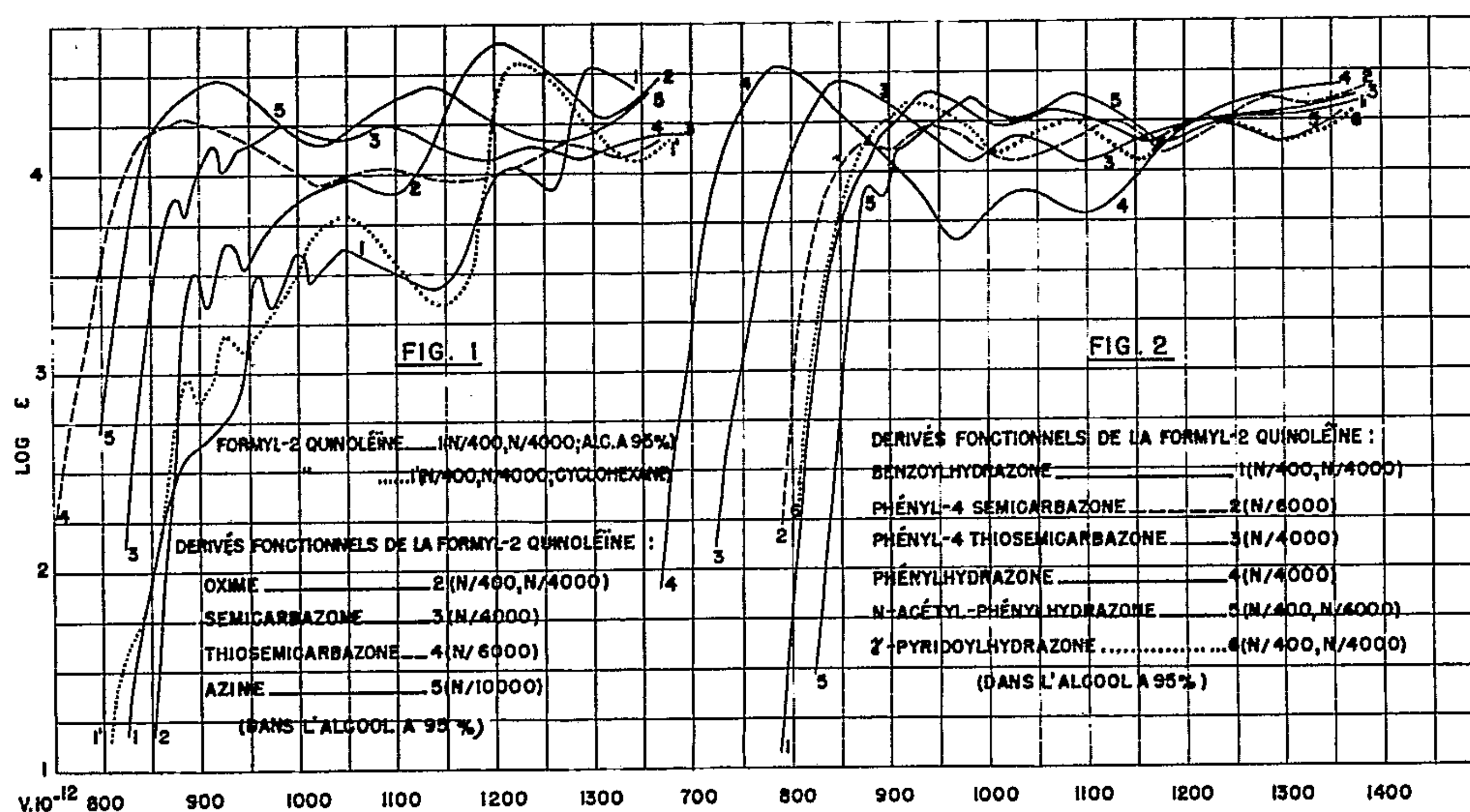
Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les chromophores complexes d'une part (1) et sur les dérivés de la pyridine d'autre part (2), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet et le visible de la quinoléine et de ses dérivés N- et C-substitués (substituant : alcoyle, aryle, CHO, COOH, NO_2, SO_3H, OH, SH, NH_2, NHOH, $NHNH_2$ et les dérivés fonctionnels de ces groupements).

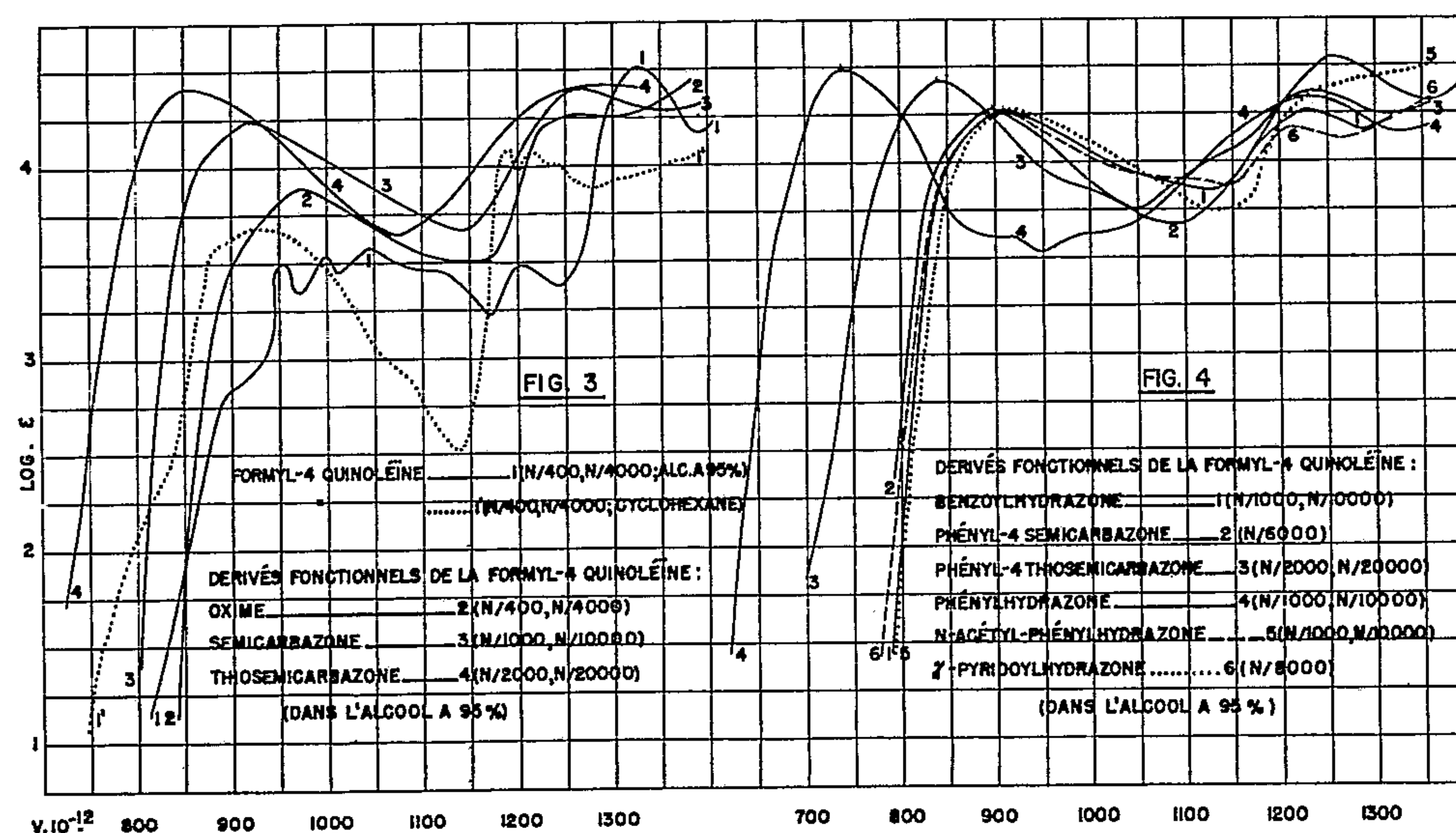
La présente Note contient quelques résultats concernant plus spécialement l'absorption de la *formyl-*2 *quinoléine* (F 71°) et de ses dérivés fonctionnels : *oxime* [F (3) 189°], *semicarbazone* (+ 1/2 H_2O) (F 245°, 275°), *thiosemicarbazone* (F 242°, 284°), *azine* (F 271°, 278°), *benzoylhydrazone* (+ H_2O) (F 187°, 145°), *phényl-*4 *semicarbazone* (F 240°, 268°), *phényl-*4 *thiosemicarbazone* (F 184°, 202°), *phénylhydrazone* (F 212°, 225°), N-*acétyl-phénylhydrazone* (F 235°, 238°) et γ-*pyridoylhydrazone* (+ H_2O) (F 197°, 165°) ainsi que l'absorption de la *formyl-*4 *quinoléine* et de ses dérivés fonctionnels : *oxime* (F 184°), *semicarbazone* (F 260°, 300°), *thiosemicarbazone* (F 260°, 295°), *benzoylhydrazone* (F 218°), *phényl-*4 *semicarbazone* (+ HCl) (F 220°, 255°), *phényl-*4 *thiosemicarbazone* (F 200°, 217°), *phénylhydrazone* (F 176°), N-*acétyl-phénylhydrazone* (F 108°) et γ-*pyridoylhydrazone* (F 240°).

La comparaison, du point de vue spectral, de ces dérivés de la quinoléine et des dérivés correspondants de la pyridine montre que le passage de ceux-ci à ceux-là se traduit, en accord avec ce qu'on observe pour l'effet spectral de la condensation analogue du noyau benzénique avec des noyaux iso- et hétérocycliques, par un déplacement de leur absorption vers le visible (dépendant de la stabilité spectrale du composé pyridinique), sans changement, en général, de leurs principales relations spectrales qualitatives (*fig.* 1, 2, 3 et 4).

Ainsi, par exemple, l'anomalie que présente la relation entre les spectres des solutions dans l'alcool à 95 % et le cyclohexane de la γ-pyridinaldéhyde s'observe, également, dans le cas de la formyl-4 quinoléine (4) (« quasi-vinylogie »). Les différences entre les spectres des solutions alcooliques et cyclohexaniques de l'α-pyridinaldéhyde et de la formyl-2 quinoléine ne sont pas anormales. Il me semble que l'attribution de l'anomalie spectrale précédente de la γ-pyridinaldéhyde et de la formyl-4 quinoléine à la transformation, par hydratation, de leur groupement CHO en $CH(OH)_2$

n'est pas en accord parfait avec les données sur les relations entre la structure et l'absorption des composés organiques ([5]). L'étude de la question si l'on peut rattacher cette anomalie à d'autres phénomènes spectraux [effet de formation d'un complexe spectral solvaté, effet de transformation du cycle pyridinique γ-substitué ([6]), etc.] est en cours.





Les spectres de la formyl-2 et formyl-4 quinoléine non seulement varient différemment avec le changement de certains solvants, mais ils sont très différents (forme de courbes, etc.), la formylation en position 4 de la quinoléine affectant son spectre bien plus que sa formylation en position 2. Ceci présente une certaine analogie avec les relations spectrales entre l'*o*- et *p*-formylaniline.

Pareillement, on constate des différences spectrales profondes entre ceux des dérivés azotés correspondants de la formyl-2- et formyl-4 quino-

léine dont l'absorption n'est pas déterminée principalement par le chromophore du groupement fonctionnel azoté (oxime, hydrazone et leurs dérivés acylés). Dans ce cas, les dérivés azotés de la formyl-2 quinoléine présentent certains traits de la physionomie spectrale de la quinoléine (structure fine du système de bandes le plus proche du visible [7]), séparation peu accentuée des différents systèmes de bandes, etc.). Par contre, les dérivés azotés correspondants de la formyl-4 quinoléine ont des courbes d'absorption dont l'allure est très différente de celle de la quinoléine. Leur absorption se compose, en général, de deux bandes principales profondément séparées, la bande A la plus proche du visible ne présentant pas la structure fine de la bande correspondante de la quinoléine, du moins dans les conditions expérimentales utilisées.

Les différences spectrales entre les dérivés azotés de la formyl-2 et formyl-4 quinoléine sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées entre les dérivés azotés correspondants de l'*o*- et *p*-formylaniline et, plus généralement, entre les anilines *o*- et *p*-substituées (nitrées, carboxylées, etc.).

Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine de validité de ces relations spectrales entre les quinoléines 2- et 4-substituées.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 979.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1471; 1956, p. 109; 1959, p. 480.

(3) Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le bloc Maquenne. Tous les produits mentionnés ici, recristallisés dans l'alcool à 95 %, sont incolores ou presque incolores, excepté les phénylhydrazones, les phényl-4 thiosemicarbazones et la phényl-4 semicarbazone de la formyl-4 quinoléine qui sont jaunes. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S) est en parfait accord avec leur formule élémentaire. L'étude détaillée chimique et spectrale de ces substances sera exposée dans le Mémoire sur l'absorption de la quinoléine et de ses dérivés où sera indiquée la possibilité de la détermination des principales relations spectrales qualitatives entre ces substances à partir des relations correspondantes des dérivés de la pyridine et de l'aniline.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 109. E. LAVIRON et I. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 826.

(5) La transformation du CHO des formyl-quinoléines en $CH(OH)_2$ doit produire la disparition de la bande « aldéhydique » plus ou moins masquée par les bandes quinoléiques (bandes du type « quasi anilinique ») et l'apparition de l'absorption de la quinoléine faiblement modifiée.

(6) On peut admettre, par exemple, que pour quelques pyridines γ-substituées, quinoléines 4-substituées et des composés spectralement apparentés (pyrones, etc.) le cycle pyridinique (ou le cycle isologue) peut, dans certaines conditions, se transformer réversiblement, en cycle de sept chaînons ou en un cycle composé résultant de la condensation de deux cycles d'ordre inférieur. L'étude de cette hypothèse est en cours.

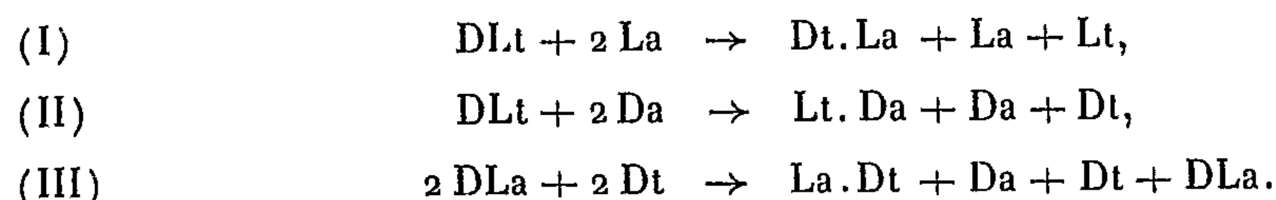
(7) La structure fine du système de bandes le plus proche du visible est fréquente pour les composés aromatiques résultant de la cyclisation des dérivés de l'aniline *o*-substituée et des composés isologues (indole, acridine, etc.).

(*Laboratoire de Chimie organique* 1, *Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de dédoublement de l'acide* DL-*tartrique et de la* DL-*asparagine*. Note de Mme **Lucija S. Arsenijević** et M. **Alexandre F. Damanski**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons dédoublé l'acide DL-tartrique avec les asparagines optiquement actives et la DL-asparagine, avec l'acide D-tartrique. Nous proposons une nouvelle méthode de dédoublement pour obtenir les acides *d*- ou *l*-tartrique et les *d*- ou *l*-asparagine en utilisant comme intermédiaires les combinaisons D-tartrique + L-asparagine et L-tartrique D-asparagine qu'on peut considérer comme des racémiques actifs.

On connaît depuis Pasteur ([1]) la combinaison de l'acide D-tartrique et de la L-asparagine et Timmermans ([2]) a signalé que le mélange qui contient 50 % d'acide D-tartrique et de L-asparagine a les propriétés d'un racémique actif. Nous avons pensé que l'acide tartrique racémique (DLt) et la DL-asparagine (DLa) pourraient réagir l'un, avec l'asparagine optiquement active (Da ou La) et l'autre, avec l'acide D-tartrique de la façon suivante :



(I) DLt + 2 La → Dt.La + La + Lt,

(II) DLt + 2 Da → Lt.Da + Da + Dt,

(III) 2 DLa + 2 Dt → La.Dt + Da + Dt + DLa.

Pour séparer les fractions obtenues, nous avons appliqué la méthode que V. Č. Arsenijević ([3]) a mise au point, dans notre laboratoire, pour dédoubler l'acide malique racémique en ses antipodes optiques, à l'aide de l'acide D- et L-tartrique. Dans ce cas, on n'opérait qu'avec des corps à fonctions OH et COOH. Dans le présent travail, nous avons cherché à appliquer la méthode à des corps plus complexes, possédant des fonctions —OH, —COOH, $—NH_2$ et $—CO—NH_2$ et nos résultats nous permettent de croire que la méthode peut être appliquée à des corps possédant des fonctions diverses.

Nous avons observé que les combinaisons équimoléculaires ([4]) : Dt.La et Lt.Da sont moins solubles que les acides Dt, Lt, DLt, et que Da et La et qu'on peut les récupérer, optiquement pures, assez facilement. Grâce à cette propriété, on a pu effectuer leur dédoublement et obtenir les antipodes. Mais, quand on dédouble DLa par La.Dt, la fraction de DLa qui n'a pas réagi précipite en même temps que le racémique actif dont la séparation est un peu délicate et dont le rendement diminue.

Mode d'obtention et propriétés. — *Dédoublement de l'acide* DL-*tartrique. Obtention de la combinaison équimoléculaire acide* D-*tartrique*+ L-*asparagine* (Dt. La, I). — On dissout 49,5 g (0,3 mol) d'acide tartrique racémique et 45 g (0,3 mol) de L-asparagine dans 1350 ml d'acide acétique à 92 % (concentration qui donne le meilleur rendement) et l'on chauffe légèrement. On laisse refroidir à 3-4° et, après 36 h, on essore les cristaux

de Dt. La. On les lave à l'acide acétique à 92 % et à l'éther, puis on les sèche sous vide. On recueille 34,4 g (81 %) de cristaux F 168° (en capillaire scellé $[\alpha]_D^{20}$ + 304° (0,1115 g Dt.La, 0,2575 g molybdate d'ammonium et H_2O, q. s. pour 10 ml). Analyse : ($C_8H_{14}O_9N_2$) calculé %, C 34,05; H 5,00 et N 9,92; trouvé %, C 34,04; H 4,97 et N 10,05.

Obtention de l'acide L-*tartrique.* — Les eaux-mères et les eaux de lavage de la combinaison D-tartrique+L-asparagine sont concentrées à sec, sous vide au bain à 45°. On ajoute au résidu sec, 80 ml d'eau et l'on chauffe légèrement. On filtre l'asparagine qui ne s'est pas dissoute. On refroidit le filtrat à 0° et l'on ajoute 300 ml de CH_3OH. On filtre l'asparagine qui a précipité, et, dans le filtrat se trouvent les acides L- et DL-tartrique. On purifie ces acides, tout d'abord sous forme de sel acide de potassium, puis sous forme de tartrates de calcium. Les acides tartriques Lt et DLt sont mis en liberté par la quantité théorique de H_2SO_4. Pour séparer l'acide L de l'acide DL, on chauffe à 80°, pendant 20 mn, dans 450 ml d'isobutanol. On filtre l'acide DL-tartrique qui ne se dissout pas. On évapore le filtrat à sec, sous vide, et on lave le résidu avec de l'éther pour éliminer les traces d'isobutyryltartrate, on récolte 11,7 g d'acide. Pour obtenir l'acide Lt pur, on le redissout à chaud dans 50 ml d'isopropanol et après filtration, on ajoute 180 ml de xylène. Le rendement est 9 g (40 %) F 170° (au bloc de Kofler) $[\alpha]_D^{20}$ —538° (0,1115 g acide L-tartrique, 0,2575 g molybdate d'ammonium, H_2O q. s. pour 10 ml).

Obtention de la combinaison équimoléculaire L-*tartrique*+D-*asparagine* (Lt.Da, II). — On opère comme ci-dessus, en remplaçant la L-asparagine par la D-asparagine. Le rendement est de 81 % F 168° (en capillaire scellé), $[\alpha]_D^{20}$—304°. Analyse : ($C_8H_{14}O_9N_2$), calculé %, N 9,92; trouvé %, N 9,93.

Obtention de l'acide L-*tartrique à partir de la combinaison* Lt.Da. — On dissout 14,1 g de la combinaison Lt.Da dans 40 ml d'eau. On refroidit ensuite à 0° et l'on ajoute 150 ml de CH_3OH. On laisse à 0° et, après 24 h, on sépare les cristaux de D-asparagine par filtration. On les lave avec CH_3OH et on les sèche à 110° pendant 4 h. (Le rendement est de 94,5 %.) On opère comme ci-dessus pour l'acide L-tartrique qui se trouve dans le filtrat, c'est-à-dire qu'on le sépare d'abord sous forme de sel de potassium, puis de sel de calcium, etc. avec un rendement de 93,6 %, calculé sur le poids de la combinaison équimoléculaire. F 170°, au bloc de Kofler, $[\alpha]_D^{20}$ — 538°. Avec l'acide Lt Fluka $[\alpha]_D^{20}$ — 538°.

Dédoublement de la DL-*asparagine par l'acide* D-*tartrique* (III). *Obtention de la* L-*asparagine.* — On dissout 15 g de DL-asparagine et un excès (45 g) d'acide D-tartrique dans 100 ml d'acide acétique à 65 %, en chauffant légèrement. On laisse le mélange au repos pendant 36 h à 3-4°. Il se forme des cristaux qui contiennent l'acide D-tartrique, la DL-asparagine et la combinaison Dt.La et qui se séparent par filtration sous vide. (On conserve le filtrat qui servira à obtenir la D-asparagine comme nous le décrivons

ci-dessous). On lave les cristaux avec un peu d'acide acétique à 65 %, puis avec de l'éther et on les sèche à 100°. De ce mélange il est difficile de séparer Dt.La par cristallisation fractionnée, mais il est facile d'obtenir seulement La et DLa en dissolvant les cristaux dans 25 ml d'eau et en ajoutant 600 ml de CH_3OH à 0°. Après 24 h on obtient un mélange en proportion 1 : 1 de cristaux de L et de DL-asparagine. On les dissout dans 80 ml d'eau à chaud. Par refroidissement la L-asparagine cristallise. On essore, on lave, on sèche et l'on retrouve 2,4 g (36 %) de L-asparagine pure $[\alpha]_D^{20}$ + 30° (0,132 g L-asparagine anhydre, 0,82 ml HCl conc. et H_2O q. s. pour 10 ml).

Obtention de la D-*asparagine*. — Au filtrat (mentionné plus haut) on ajoute 200 ml d'isopropanol. Après 24 h on dissout le précipité formé dans 40 ml d'eau. On refroidit à 0° et l'on ajoute 180 ml de CH_3OH à 0°. On filtre et l'on obtient la D-asparagine pure, par recristallisation dans l'eau, comme pour la L-asparagine. Le rendement est de 36 % $[\alpha]_D^{20}$ — 30° (0,132 g D-asparagine anhydre, 0,82 ml HCl conc. et H_2O q. s. pour 10 ml). Avec la L-asparagine Pliva $[\alpha]_D^{20}$ + 30°.

Conclusion. — La méthode que nous proposons permet de dédoubler assez facilement la DL asparagine et le DL acide tartrique en passant par l'intermédiaire des racémiques actifs.

(1) *Jahresber.*, 1853, p. 419.

(2) *Bull. Soc. Chim. Belge*, 40, 1931, p. 105.

(3) V. Č. Arsenijević, L. S. Arsenijević et A. F. Damanski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 191.

(4) V. Č. Arsenijević, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 317.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Belgrade, Yougoslavie.*)

GÉOLOGIE. — *Présence du Permien bien développé sur l'aile occidentale du golfe de Luxembourg.* Note (*) de M. **Pierre L. Maubeuge**, transmise par M. Paul Fallot.

Sur le rebord occidental du « golfe de Luxembourg », depuis le Luxembourg-belge (région de Rossignol-Habay), jusqu'à Ettelbrück approximativement (méridien de Luxembourg), dans le Grand-Duché, on connaît une formation particulière reposant sur le Dévonien. Celle-ci, essentiellement conglomératique, avec grès argileux et dolomitiques et de l'anhydrite, à couleurs rouge-lie dominantes, se suit ainsi sur près de 50 km, en prenant une puissance accrue vers l'Est. En Belgique, on la voit sous le Rhétien daté; il est excessivement difficile, sauf pour un mince niveau de marnes bariolées et de dolomies marneuses, — dont on verra que penser —, de reconnaître là les faciès normaux du Trias. De plus, l'ensemble ne livre pas de fossiles. A l'Est, vers Ettelbrück, cette formation vient vis-à-vis de la série triasique à faciès normaux germano-lorrains.

En 1886, Van Werveke, pour la première fois, pensait avoir reconnu dans ces formations conglomératiques, un faciès anormal, côtier, du Trias germano-lorrain, sur la bordure littorale ardennaise. Cette opinion fut développée dans ses travaux ultérieurs. Elle le conduisit d'ailleurs à reconnaître ce Trias conglomératique plus à l'intérieur du bassin sédimentaire jurassique, notamment au sondage de Longwy. Par contre, H. Joly avait reconnu un Permien épais dans la série traversée par ce même sondage. J'ai été amené à exposer [1] pourquoi l'interprétation de ce dernier auteur me semblait la bonne et comment se trouvait ainsi éclaircie l'énigme stratigraphique posée par le forage centenaire de Cessange, à mi-distance des affleurements et de Longwy, tout près et à l'Ouest de la ville de Luxembourg. Les auteurs postérieurs, notamment Gœtz, lequel a livré une monographie très détaillée, puis Flöhn et, enfin Lucius [2], plus récemment dans sa série de monographies fondamentales, ont suivi la conception de Van Werveke. Ce dernier auteur s'est attaché, en outre, dans son œuvre cartographique sur le Grand-Duché, à préciser l'extension de ces formations, et leur stratigraphie détaillée. Ainsi, des divergences autres que des points de détail, existent vis-à-vis des contours géologiques et synchronismes de Gœtz : à titre d'exemple, sur la rive gauche de l'Attert, depuis Bettborn, Gœtz distingue un équivalent des « Grès à Roseaux » du Keuper moyen, là où Lucius verra du « Keuper gypsifère ».

Des travaux d'ordre géographique sont venus présenter quant à ces conglomérats, des interprétations singulièrement divergentes [3]. Lucius a réfuté celles-ci et il est hors de doute que, mis à part d'ailleurs des étendues limitées où des nappes alluviales existent bel et bien sur les

formations conglomératiques elles-mêmes en place, la généralisation des conclusions des géographes ne peut plus être admise. Plus spécialement, sur des exemples pris dans la région de Wahl-Grosbous, il était admis un remblayage alluvial de la dépression périphérique de l'Oesling. Les affleurements en question concernent, en réalité, des formations mal consolidées, anciennes. Le seul problème est de savoir si elles sont d'âge triasique ou permien, comme cela semble devoir découler de ma publication antérieure (¹).

En Belgique même, ces formations conglomératiques ont été étudiées dans quelques Notes de détail; j'ai été amené à faire remarquer (¹) que la distinction des trois termes du Trias, très amincis, proposée par quelques auteurs belges, était sans fondement et qu'il fallait synchroniser l'ensemble de la série avec les formations du Grand-Duché, admises comme étant du Keuper conglomératique.

J'ai pu reprendre une étude assez détaillée de la bande d'affleurements, depuis la Belgique, jusque dans le Grand-Duché de Luxembourg, à la jonction avec les faciès normaux du Trias. Mes observations, amenant à une nouvelle interprétation synthétique, se résument comme il suit. Bien entendu, des points de détail restent à préciser et des incertitudes demeurent car les séries ne sont pas fossilifères.

Tout d'abord, l'épaississement brutal et inexplicable du Trias conglomératique (en réalité du Permien), au forage de Cessange, et la présence de Permien dans le sondage de Longwy (l'Autunien semble bien y avoir été nettement daté), sont deux faits inconciliables avec les vues de Van Werveke. D'autre part, s'il est malheureusement impossible d'apporter la moindre précision à ce propos, pour des raisons de secret industriel, les forages pétroliers que j'ai pu étudier plus à l'Ouest et au Sud-Ouest dans le bassin de Paris, me semblent apporter de solides arguments quant à l'existence d'un bassin permien couvrant le centre du bassin de Paris; celui-ci vient finir en biseau sur le méridien de Luxembourg, avec un affleurement sur le rebord ardennais. Je signalerai cependant que, en Lorraine septentrionale, un sondage a traversé sous un Trias daté, cette puissante série permienne. Cette dernière avait été seulement effleurée autrefois au forage du Bois-Châté (¹) au Nord de Briey. D'autre part, dans le Nord de la Meuse, un autre ouvrage profond, sous un Trias certain mais montrant des biseaux stratigraphiques, a révélé l'existence d'une série permienne épaisse avec conglomérats; or, j'ai pu y *dater* l'Autunien. Ainsi, on comprend mieux que ce prétendu Trias conglomératique *existe seulement sur la partie sud de l'aile occidentale du « golfe de Luxembourg »*. Il est vrai que des considérations théoriques acceptables de paléogéographie peuvent être avancées pour justifier cette dissymétrie, en cas d'âge triasique des terrains litigieux.

Ensuite, on relèvera que ces formations ont un air de parenté étroite (un faciès permien) avec la série permienne du centre du bassin de Paris;

et surtout des régions lorraines. Ces faciès sont bien différents des faciès triasiques authentiques, fussent-ils conglomératiques.

L'existence de biseaux des différents termes du Trias admise par Van Werveke, et développée par Lucius, est une réalité; il faut cependant déplacer largement vers l'Est certaines lignes de rivages admises. Bien entendu, les puissances reconnues se trouvent profondément modifiées, ainsi que la géologie régionale. On voit ainsi en Belgique, de Rossignol-Habay à la frontière luxembourgeoise, sous un Keuper supérieur (« marnes irisées ») épais de quelques mètres — cité en tête de ces lignes —, lequel prend lentement de la puissance vers l'Est, une série permienne qui repose sur le Dévonien. Il est important de noter, d'ailleurs, que ce Keuper supérieur *n'est pas conglomératique*, ce qui est une anomalie importante et inexplicable par rapport à la théorie de Van Werveke. De la frontière belge à Bettborn, on cherche en vain la justification d'une distinction même lithologique entre un Keuper et un « Calcaire coquillier » conglomératiques : tout est du Permien. Il est possible que, un peu au Nord-Est de Bettborn, dans les gorges classiques du Schankengräecht ([3]), on soit déjà en face de biseaux de Trias sur ce Permien; mais ce dernier va jusqu'à Ettelbrück (où l'on commence à trouver la série des faciès normaux du Trias), et peut-être jusqu'entre Diekirch et Vianden; ceci implique l'imbrication de biseaux stratigraphiques encore mal précisée. Mais, en gros, tant sous la Lorraine septentrionale que sous le Luxembourg belge et la moitié ouest du Bon Pays luxembourgeois, il faut admettre la présence d'une série permienne avec un Trias réduit ou absent.

L'existence de ce Permien est encore moins surprenante si l'on se remémore d'une part la découverte de minces traînées de Permien dans le forage de Mondorf-les-Bains, au Sud-Est de Luxembourg, contre la frontière française ([5]). Ce Permien était considéré restrictivement comme une simple avancée des dépôts sarrois, ceux couvrant autrefois le tréfonds du synclinal de Luxembourg ayant été décapés par la transgression triasique pour y engendrer les conglomérats. Mais surtout, ce bassin permien se rattache harmonieusement à des vestiges d'une extension bien plus considérable sur le massif Ardennais : le « Conglomérat de Malmédy », situé plus au Nord, objet de longues controverses, et dont l'âge permien ne semble plus guère faire de doutes, à juste titre ([6]).

(*) Séance du 22 juin 1959.

([1]) P. L. Maubeuge, *Archives Institut Grand-Ducal Lux.*, Sect. Sc., 22, 1955, p. 47-55 (Bibl. antérieure).

([2]) M. Lucius, *Public. Serv. Géol. Lux.*, 3, 1941, p. 1-272; *Arch. Inst. Grand-Ducal Lux.*, Sect. Sc., 19, 1950, p. 283-341.

([3]) G. Baeckeroot, *Oesling et Gutland*, 1 vol., 1942 (Bibl. antérieure).

([4]) P. L. Maubeuge, *Prodrome description géol. de la Belgique*, chap. XI, 1954.

([5]) M. Lucius, *Archives Inst. Grand-Ducal Lux.*, Sect. Sc., 18, 1949, p. 95-116.

([6]) F. Geukens, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1644.

SÉISMOLOGIE. — *Ondes séismiques engendrées par des effondrements dans le bassin minier de Briey.* Note (*) de M. **Élie Peterschmitt**, transmise par M. Charles Maurain.

L'étude séismique des enregistrements obtenus à la suite de l'effondrement de Roncourt du 16 janvier 1959 a permis de mettre en évidence à côté d'ondes classiques (Pn, Pg, Sg) d'autres ondes liées étroitement au mécanisme de l'effondrement. La répartition des premiers mouvements de compression et de dilatation est interprétée.

Depuis le début de l'exploitation minière du bassin de Briey, six effondrements intéressant des quartiers entiers ou des parties de quartiers se sont produits. A l'exception du premier survenu en 1902, ces effondrements ont été enregistrés par plusieurs stations séismologiques de l'Europe occidentale. Le dernier d'entre eux, celui survenu à la mine de Roncourt le 16 janvier 1959 à 19 h 09 m 17 s a produit les ondes séismiques les plus importantes.

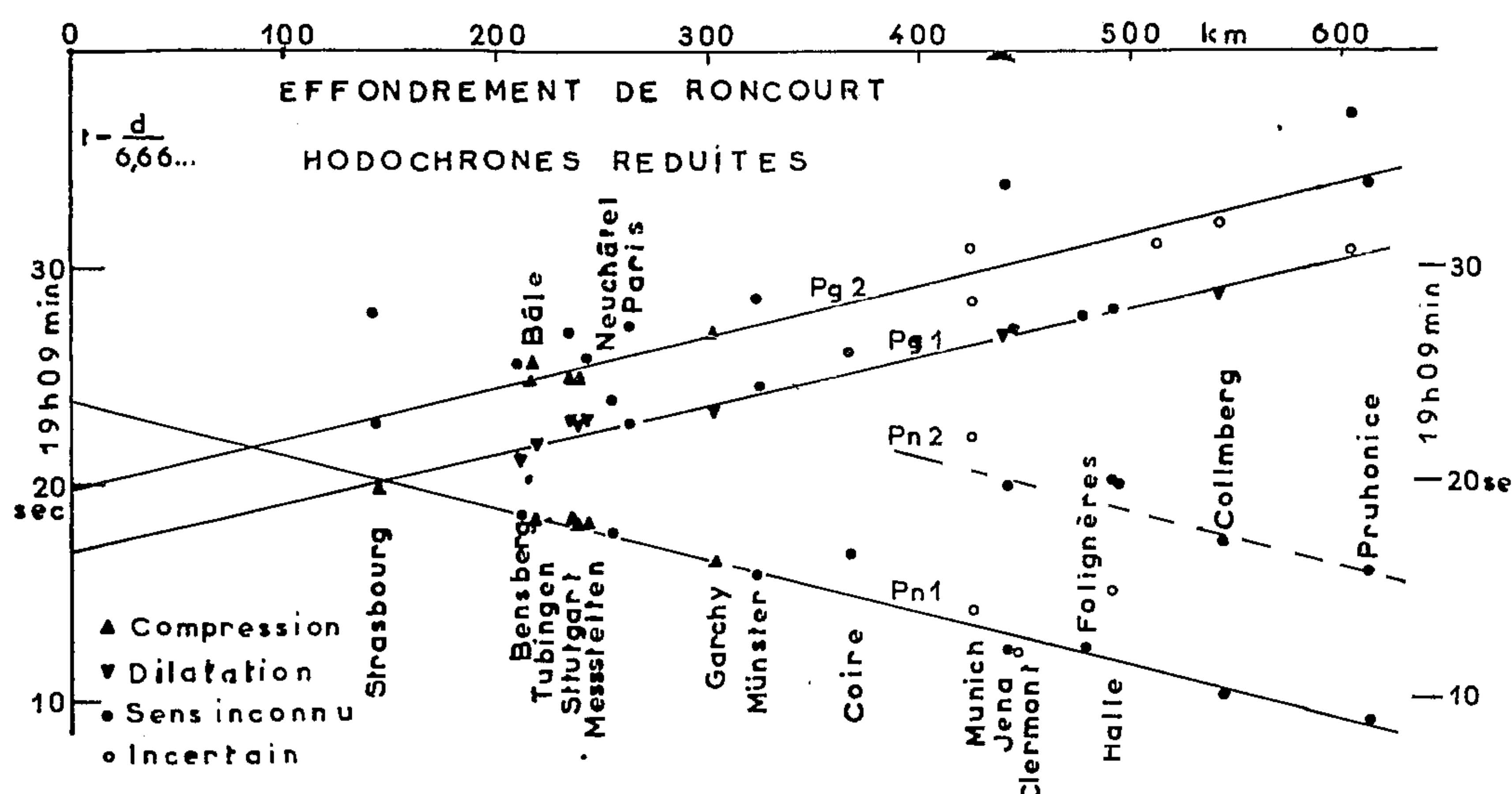
Cette exceptionnelle émission d'énergie séismique, associée aux récents développements de l'appareillage en un certain nombre de stations, permet une étude approfondie des inscriptions. Les données de 29 stations situées dans l'intervalle de distance de 145 à 823 km (Strasbourg et Bratislava) ont été utilisées. Les hodochrones tracées d'après les distances connues au centre de l'effondrement (49°12'4 N, 6°01'9 E) ont permis de mettre en évidence et de suivre un certain nombre d'ondes. La figure reproduit les hodochrones réduites des ondes longitudinales; en ordonnées on a porté les quantités t-D/6,66, 6,66 étant une vitesse moyenne de calcul. Les temps de propagation des ondes longitudinales sont donnés par les équations

Onde Pn1 19 h 09 mn 23,90 s $\pm$ 0,16 + D/7,98 $\pm$ 0,03,
» Pg1 19 h 09 mn 16,9 s $\pm$ 0,4 + D/5,79 $\pm$ 0,04,
» Pn2 19 h 09 mn 31,1 s + D/8,0,
» Pg2 19 h 09 mn 20 s + D/5,8.

La dispersion des ondes transversales est trop importante pour que des équations précises puissent être indiquées. L'onde de Sg a une vitesse voisine de 3,35 km/s. Autant qu'on en puisse juger, l'onde Pn1 débute partout par une compression, l'onde Pg1 par une dilatation et l'onde Pg2 par une compression.

Les ondes Pn1 et Pg1 sont les ondes classiques des séismes naturels. Il est remarquable de constater que l'onde Pg1 apparaît avec une vitesse de 5,8 km/s, tandis que l'étude de fortes explosions a révélé comme onde directe principale une onde de vitesse 6,0 km/s. La répartition très différente de l'énergie émise dans le cas d'une explosion et dans celui d'un effondrement est vraisemblablement à l'origine de cet écart de vitesse. Dans le cas d'une explosion, la plus grande partie de l'énergie séismique est émise verticalement, et l'onde se propage dans des couches relativement profondes, où la vitesse atteint des valeurs de 6,0 km/s. Au contraire, dans le cas d'un effondrement tel que celui de Roncourt, on est amené à penser

qu'une partie importante d'énergie est émise horizontalement. L'onde Pg correspondante se propage dans les parties supérieures tant cristallines que sédimentaires de l'écorce, où la vitesse n'est que de 5,7 à 5,8 km/s. La dispersion des ondes transversales est probablement une conséquence de ce trajet relativement voisin de la surface du globe. La profondeur de la surface de Mohorovicic calculée à partir des hodochrones de Pg1 et Pn1 en tenant compte de l'augmentation probable de vitesse en profondeur, est voisine du chiffre classique de 30 km. Les ondes Pn2 et Pg2 s'expliquent si l'on admet que l'effondrement s'est effectué en deux phases séparées



par un intervalle de 3 s. Au cours de la première phase, il se serait produit un mouvement vertical vers le bas au centre de l'effondrement origine de l'onde Pn de compression, et un mouvement horizontal centripète origine de l'onde Pg1 de dilatation. Au cours de la deuxième phase il se serait produit un mouvement horizontal centrifuge qui s'inscrit en tant qu'onde Pg2 de compression. Les fissures — sans dénivellement — observées immédiatement après l'effondrement sur les limites de la zone effondrée se sont produites au cours de cette dernière phase. L'onde Pn2 a également été engendrée à ce moment, le trajet depuis l'effondrement jusqu'à la surface de Mohorovicic étant parcouru sous forme d'onde transversale.

Les enregistrements obtenus à Strasbourg pour les différents effondrements présentent de grandes analogies. Ils se distinguent des enregistrements de séismes naturels, en particulier par les grandes amplitudes des ondes superficielles (mouvement horizontal du sol, environ 200 μ), amplitudes qui sont 10 fois plus importantes que celles de l'onde Sg (mouvement horizontal, environ 19 μ). Les périodes généralement observées sont grandes, de l'ordre de 2 s. Le mécanisme au foyer d'un effondrement est certainement beaucoup moins brutal que celui d'un séisme tectonique.

(*) Séance du 22 juin 1959.

MYCOLOGIE. — Le ptosphaeria senegalensis *n. sp., agent de mycétome à grains noirs.* Note (*) de MM. **Gabriel Segretain, Jean Baylet, Henri Darasse** et **Robert Camain**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Leptosphaeria senegalensis n. sp. a été isolé dans dix cas de mycétomes à grains noirs du Sénégal. Cet Ascomycète produit en culture des périthèces noirs à l'intérieur desquels les asques contiennent huit ascospores oval-allongées, divisées par quatre cloisons transversales.

Il est assez exceptionnel qu'une affection cliniquement bien définie puisse être produite par plusieurs agents pathogènes très différents. C'est le cas des Mycétomes ou pieds de Madura dont les nombreux parasites responsables appartiennent soit aux actinomycètes, soit aux champignons. Leur faible pouvoir pathogène conditionne probablement leur rassemblement dans des grains parasitaires. Ceux-ci, de couleur variée et souvent de grande taille, peuvent atteindre et même dépasser 1 mm de diamètre.

Le pied de Madura sévit en Afrique, en particulier dans une bande de territoire allant du Sénégal à la Côte des Somalis; les grains noirs y sont particulièrement fréquents et ont pour agent causal *Madurella mycetomi.*

Au cours d'une enquête que nous effectuons depuis plusieurs années au Sénégal et en Mauritanie ([1]), un nouvel agent de maduromycose à grains noirs a été découvert. Il a été isolé dans dix cas de mycétomes à partir de grains prélevés dans la profondeur des tissus après exérèse chirurgicale de la lésion.

Les grains, d'un noir franc, à surface rugueuse, mesurent en moyenne 1 mm de diamètre; ils peuvent être isolés ou groupés par petits amas; leur consistance est dure après dessiccation. Sur coupe histologique, les grains arrondis ou plus ou moins lobés, occupent le centre de logettes constituées, de la périphérie vers le centre, par une coque fibreuse, puis par un tissu de granulation lâche, abondamment vascularisé où les plasmodes géants sont rares, enfin par une zone de polynucléaires au contact du grain.

Le grain ressemble beaucoup au grain vésiculeux de *Madurella mycetomi* : son centre à peine teinté de brun clair est entouré d'une bande périphérique brun-noir; des vésicules jointives à la périphérie et enrobées dans un ciment sont rares au centre et mêlées à quelques filaments. Cependant, trois caractères permettent de distinguer le grain que nous décrivons : la membrane pigmentée en brun des éléments fongiques; des filaments flexueux d'un diamètre assez constant de 2 à 4 μ et à cloisons espacées, très différents des filaments parasitaires de *M. mycetomi*, contournés, difformes et à articles courts; enfin la présence possible à l'intérieur du grain d'amas de cocci souvent en diplocoque. D'autres caractères accessoires sont à noter : une pigmentation nettement plus foncée du ciment et un bord très déchiqueté du grain.

Les caractères culturaux du champignon sont les suivants :

— Moisissure banale, blanc gris puis brunâtre, à revers noir, teintant en brun la gélose peptonée sans sucre et en rose brun les milieux pomme de terre-carotte et de Czapek.

— Croissance plus rapide à 37° qu'à 30°; utilise mal le lactose.

— Vésicules ou chlamydospores rares; absence de spores asexuées.

— Périthèces noirs, arrondis, clos, de 100 à 300 µ de diamètre, sans fulcre, se développant après un mois de culture en surface ou dans la profondeur d'un milieu pomme de terre-carotte gélosé.

— Paraphysoïdes préexistant aux asques (*fig.* 1).

— Asques en forme de massues, 80 à 100 µ/17 à 32 µ contenant huit ascospores (*fig.* 1 et 2); déhiscence naturelle non observée.

— Ascospore oblongue, hyaline ou brune, 23 à 30 µ/8 à 10 µ, divisée d'abord en deux puis en cinq cellules par quatre cloisons transversales (*fig.* 3).

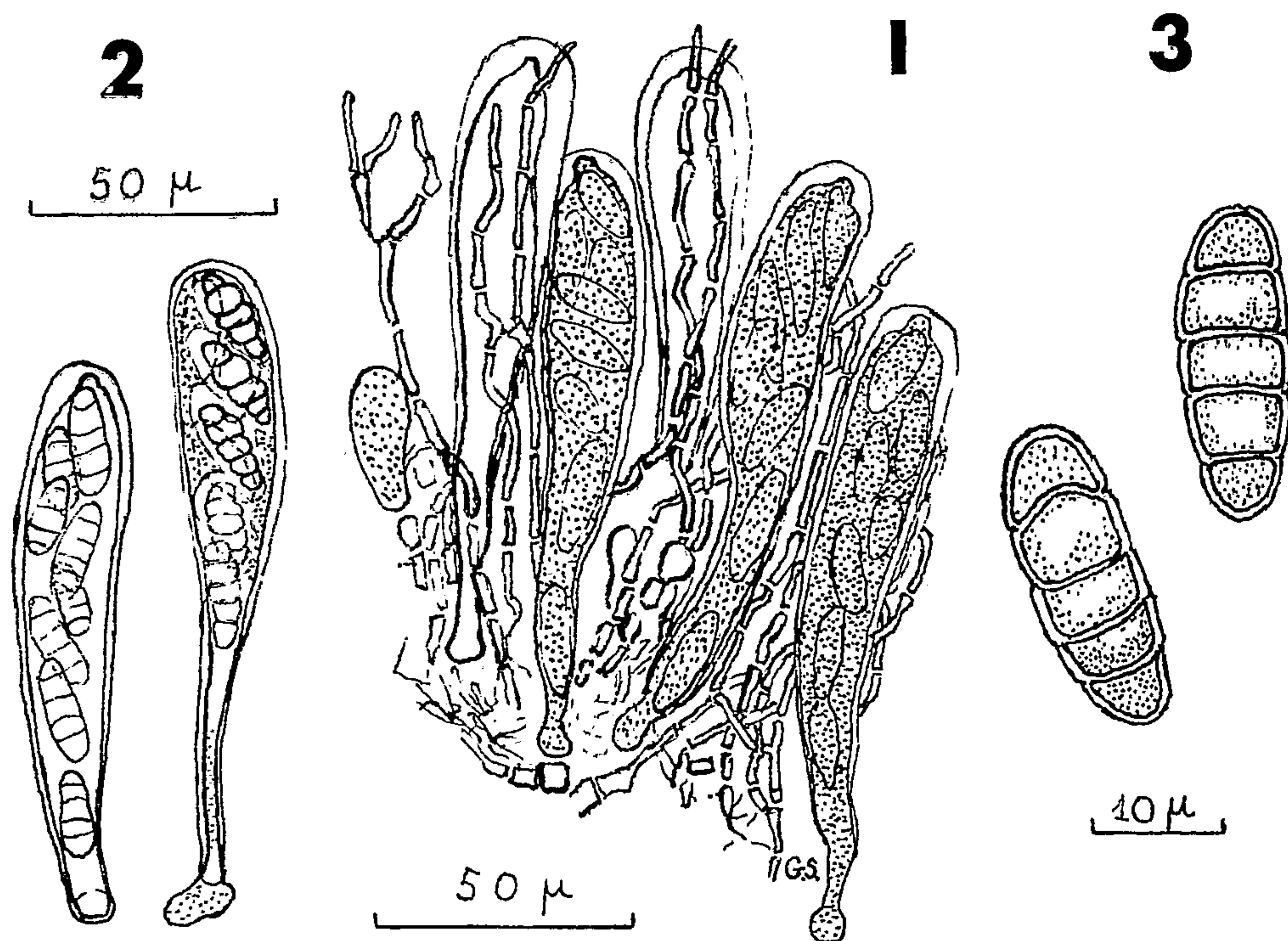


Fig. 1. — Asques et paraphysoïdes libérés par écrasement d'un périthèce.

Fig. 2. — Asques isolés contenant huit ascospores.

Fig. 3. — Ascospores divisées en cinq cellules par quatre cloisons transversales.

Préparations obtenues par écrasement de périthèces entre lames et lamelles dans du bleu coton acétique.

Parmi les Ascomycètes, ce champignon appartient aux Pyrénomycètes par ses asques tous orientés parallèlement dans un périthèce clos. La forme sphérique de cet organe et sa couleur noire font ranger ce champignon dans les *Sphæriales.* Enfin, les caractères suivants le font classer dans les *Pleosporaceæ* : périthèces isolés les uns des autres, enfoncés dans le substrat et sans fulcre, présence de paraphysoïdes entre les asques. Dans cette famille, c'est le genre *Leptosphæria* Ces. et de Not. qui correspond le mieux aux caractères des ascospores en fuseau, formés de cinq cellules et de couleur brune.

Nous avons consulté M. Claude Moreau du Laboratoire de Cryptogamie au Muséum national d'Histoire naturelle; il fait de ce champignon un Ascoloculaire (selon Nanfeldt) ou un Bituniqué (selon Luttrell) et le classerait dans le genre *Scleropleella* qui peut être, selon lui et selon Ainsworth et Bisby [2], considéré comme une section des *Leptosphæria.*

Les champignons de ce genre sont des saprophytes, rarement des parasites de végétaux. N'ayant pas trouvé de *Leptosphæria* dont la morphologie correspondait à celle du champignon que nous avons décrit, et étant donné le caractère parasitaire très particulier de ce germe, nous en faisons une espèce nouvelle que nous proposons de nommer *Leptosphæria senegalensis* n. sp.

Leptosphæria senegalensis n. sp. Segretain, Baylet, Darasse, Camain :

Peritheciis singularibus, atris, sine fulcris, subglobosis, clausis, 100-300 μ diam.; ascis claviformibus 80-100/17-22, ex stromate crescentibus, mixtis cum paraphysoidis, octosporis; sporidiis oblongo-ellipsoideis, 23-30/8-10, primo bipartitis, deinde in 5 partes divisis, hyalinis fuliginosisve. Fungus sine spora asexua; temperie optima 37°; lactoso non utitur.

Habit. : grana atra mycetomi vel pedis Maduræ apud hominen ex regione fluvii Senegalensis. Peritheciis formatis intra gelosam nutrientem vel ad ejusdem superficiem.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) R. Camain, G. Segretain et O. Nazimoff, *Sem. Hôp. Paris*, Path. et Biol., 33, 1957, p. 923.

(2) G. C. Ainsworth et G. R. Bisby, *A dictionary of the fungi*, The Commonwealth Mycological Institute, Kew, Surrey, édit., 1954.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'Amphotéricine B sur le métabolisme de certains composés phosphorés au cours de la croissance de* Candida albicans. Note (*) de M. **Léon Hirth**, Mlle **Geneviève Lebeurier** et M. **Édouard Drouhet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'amphotéricine B, qui inhibe la croissance des levures, agit également sur la respiration, la synthèse des réserves et celle des composés azotés. Ces diverses actions semblent pouvoir s'expliquer par la décomposition de l'acide adénosine-triphosphorique (ATP), que provoque le polyène antifongique.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons montré que l'amphotéricine B, polyène antifongique, exerçait une action inhibitrice sur la synthèse des protéines, des acides nucléiques et des réserves d'une levure du genre *Candida*.

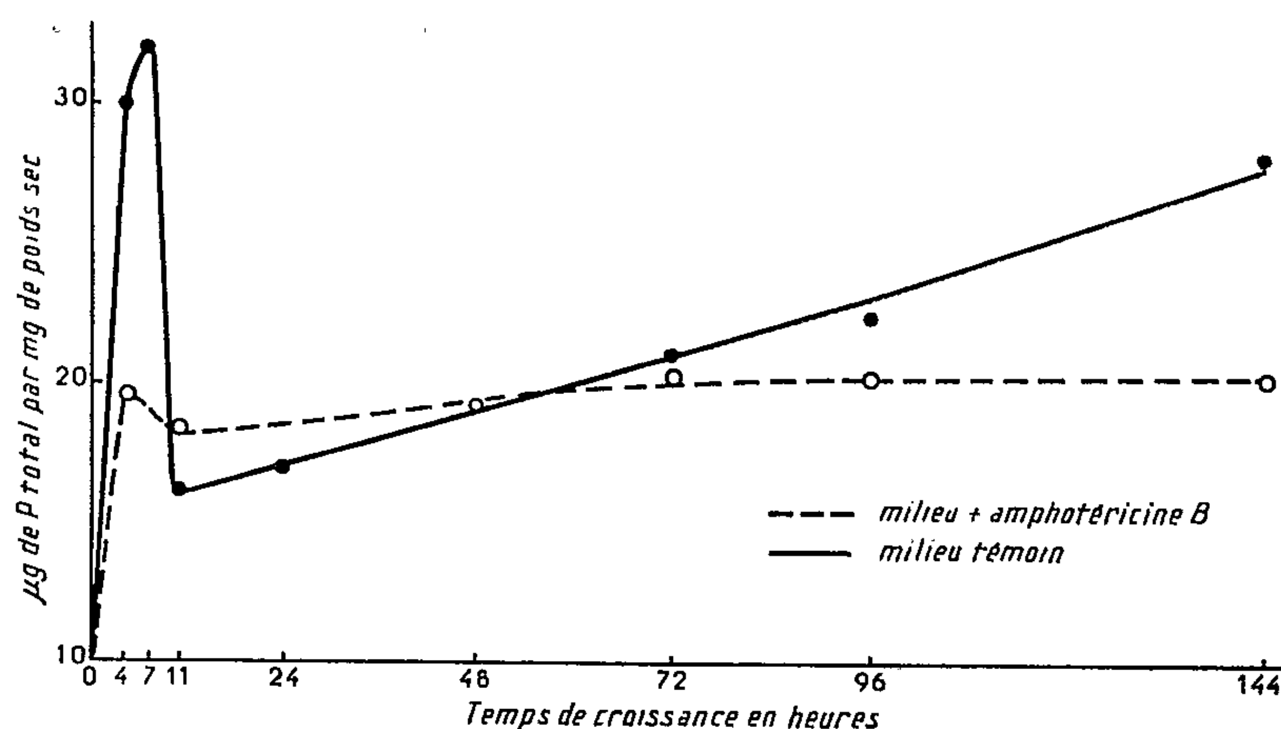


Fig. 1. — Évolution de la teneur en phosphore total de *C. albicans* au cours de la croissance de cette levure.

Ces expériences ont été reprises et nous avons plus particulièrement étudié le comportement de divers composés phosphorés au cours de la croissance des levures soumises à l'action de l'amphotéricine B.

Conditions expérimentales. — Des levures du type *C. albicans* sont cultivées en présence d'amphotéricine B dans les conditions décrites dans notre précédente Note ([1]). Les levures prélevées aux temps indiqués par les figures 1, 2, 3 et 4 sont lavées trois fois avec de l'eau distillée. Après le dernier lavage, les levures centrifugées sont reprises par de l'acide trichloracétique (ATC) froid à 10 % et l'extraction est poursuivie à + 4° pendant 1 h. Après centrifugation, le surnageant est recueilli et le culot traité suivant la technique d'Ogur et Rosen ([2]) afin d'évaluer la teneur en acide ribonucléique (ARN) et en acide désoxyribonucléique (ADN) des levures traitées et témoins. Sur les divers extraits obtenus au cours de ces manipulations, on a évalué l'orthophosphate, le phosphore labile

(estimé après hydrolyse des extraits pendant 7 mn dans HCl, N à chaud) et le phosphore total en utilisant une méthode décrite par Delsal ([3]). Les extraits perchloriques se sont montrés dépourvus d'orthophosphate. Par ailleurs, en déduisant du phosphore total qu'ils contiennent le phosphore correspondant aux ARN et ADN des levures, on évalue le phosphore des polyphosphates insolubles présents dans les levures.

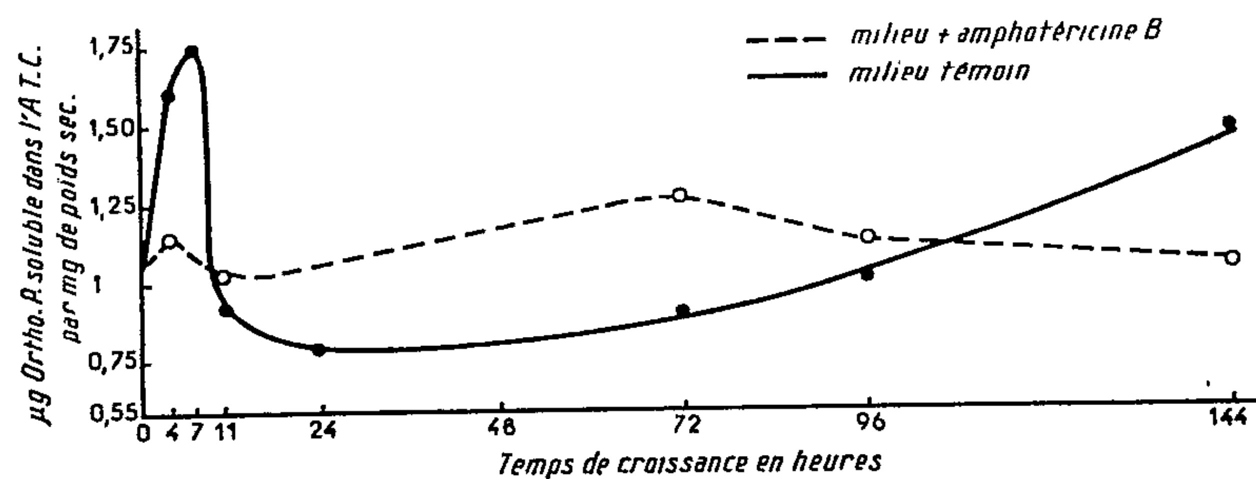


Fig. 2. — Évolution au cours de la croissance de *C. albicans* de la teneur en orthophosphate des extraits trichloracétiques.

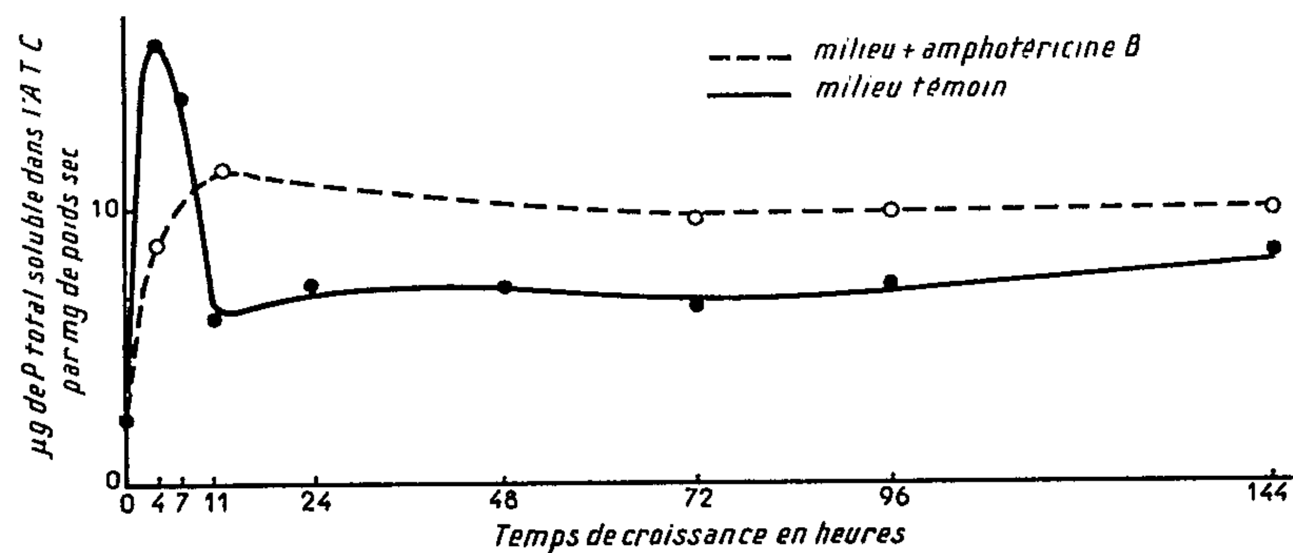


Fig. 3. — Évolution au cours de la croissance de *C. albicans* de la teneur en phosphore total des extraits trichloracétiques.

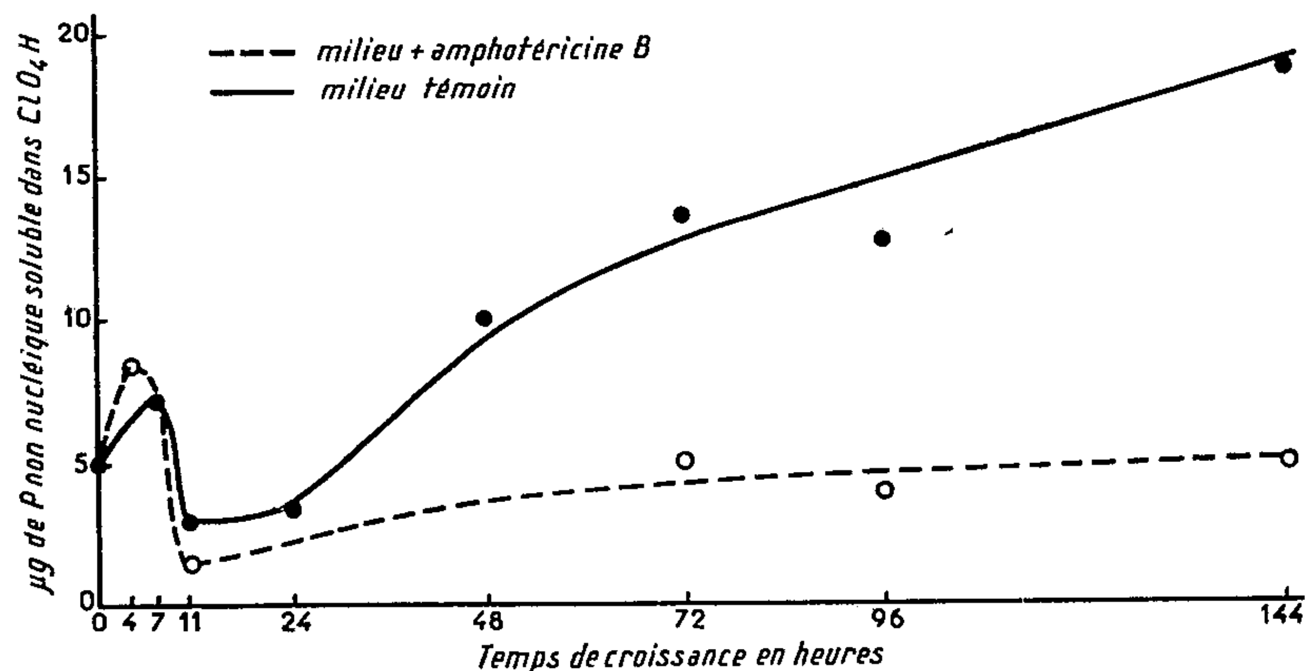


Fig. 4. — Évolution au cours de la croissance de *C. albicans* de la teneur en phosphore non nucléique des extraits perchloriques.

Les figures 1, 2, 3 et 4 résument les résultats obtenus.

La figure 1 montre que : compte tenu de l'inhibition des réserves mise en évidence dans la précédente Note ([1]), les levures se multipliant en

présence d'amphotéricine sont sensiblement moins riches en P que les levures témoins.

La figure 2 indique que les extraits trichloracétiques des levures traitées sont pauvres en orthophosphate. Par ailleurs, nous avons constaté que ces mêmes extraits étaient en moyenne deux à trois fois plus pauvres en phosphore labile que ceux des levures témoins.

La figure 3 met en évidence une richesse relative plus grande en phosphore total de l'extrait trichloracétique des levures traitées par rapport à celui des levures témoins.

Sur la figure 4 on voit que les extraits perchloriques des témoins sont beaucoup plus riches en phosphore non nucléique que ceux des témoins. Ce phosphore représente la majeure partie des polyphosphates insolubles présents dans les levures.

Conclusions. — L'ensemble des résultats obtenus et exposés dans la présente Note et les deux précédentes ([1]), ([4]) permet d'envisager le mode d'action de l'amphotéricine. Cette dernière semble avoir des actions multiples :

— elle inhibe vraisemblablement la pénétration du phosphore minéral présent dans le milieu de culture. Il est possible toutefois qu'elle accentue les phénomènes de sortie de cette substance;

— elle accélère la décomposition de l'ATP en ADP, peut-être en exaltant l'activité de l'ATPase. Cette action sur l'ATP est en conformité avec l'augmentation de la consommation d'oxygène induite par l'amphotéricine. Il s'agirait, en somme, d'un phénomène de découplage identique à celui provoqué par le dinitrophénol. Cette action de l'amphotéricine B sur l'ATP peut permettre d'expliquer l'inhibition de la synthèse des composés azotés précédemment observée ([1]);

— l'amphotéricine B inhibe enfin la synthèse des réserves glucidiques présentes dans les levures et aussi celles des polyphosphates.

En résumé, l'amphotéricine B, polyène antifongique, a une action comparable à celle du dinitrophénol et de la gramicidine ([5]), ([6]); mais, alors que ce dernier antibiotique est essentiellement antibactérien, l'amphotéricine B exerce son action spécifiquement sur les Champignons

(*) Séance du 22 juin 1959.

([1]) L. Hirth, G. Lebeurier et E. Drouhet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3333.
([2]) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.
([3]) J.-L. Delsal et H. Manhouri, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1623.
([4]) E. Drouhet, L. Hirth et G. Lebeurier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2416.
([5]) L. Plantefol, *Ann. Ferm.*, 1, 1935, p. 149.
([6]) R. D. Hotchkiss, *Adv. in Enz.*, 4, 1946, p. 153.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE — *Sur la présence d'un alcaloïde nouveau, la técléine chez le* Teclea sudanica *Chev.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Fabre.

Des feuilles de *Teclea sudanica* A. Chev., Rutacée du Soudan, ont été isolés deux alcaloïdes cristallisés. Le premier en $C_{14}H_{11}O_5N$ a été identifié d'après ses constantes physicochimiques à la flindersiamine isolée de divers Flindersia. Le second en $C_{13}H_9O_5N$ paraît être un alcaloïde nouveau possédant les groupements : phénol, méthoxyle et méthylène-dioxy.

Le *Teclea sudanica* A. Chev. (Rutacées) est un arbrisseau de l'Afrique tropicale, connu sous les noms de « bara » en Malinké, et « Kinkélibah » en Bambara de Kita. Les feuilles et les jeunes rameaux sont utilisés par les indigènes comme diurétiques et fébrifuges [1].

Grâce à des échantillons envoyés par le Professeur Jaeger, l'étude chimique de cette espèce a été entreprise. La recherche des alcaloïdes par les réactifs de Meyer et de Dragendorff s'est révélée positive pour les organes examinés : feuilles et jeunes rameaux.

Une étude chimique antérieure faite par J. Balansard et J. Mercier [2] a permis à ces auteurs de signaler l'existence de principes glycoalcaloïdiques ayant une action nicotinique chez le Chien.

Après divers essais, un alcaloïde cristallisé a pu être séparé par la méthode suivante : la drogue broyée est traitée dans un appareil de soxhlet par l'éther de pétrole. Ce solvant enlève la presque totalité des alcaloïdes présents dans les feuilles. Les solutés extractifs sont concentrés au bain-marie sous pression réduite jusqu'à début de trouble. Après un séjour de 48 h de la liqueur au réfrigérateur on élimine un précipité verdâtre de chlorophylle et de stérols ne contenant que des traces d'alcaloïdes. La solution éthéro-pétrolique concentrée est alors épuisée dans une ampoule à décantation par l'acide sulfurique environ N. Ces extractions sont poursuivies jusqu'à ce que 1 ml de solution acide ne précipite plus par addition de quelques gouttes de réactif de Meyer. Les solutés acides sont ensuite amenés à pH 7 par l'ammoniaque concentrée et extraits par le chloroforme. Les solutés chloroformiques après séjour sur sulfate de sodium anhydre sont concentrés sous vide.

Le résidu est lavé par l'éthanol à froid, la partie insoluble est épuisée par l'éthanol bouillant, on passe avant complet refroidissement, sur un filtre en verre fritté. On recueille ainsi une substance formée de fines aiguilles. Après avoir lavé à plusieurs reprises par de l'éthanol tiède, on sèche sous vide phosphorique, puis on procède à plusieurs recristallisations de la substance dans l'éthanol, puis dans le benzène bouillant. Le point de fusion de la base obtenue (Rdt 0,03 %) est de 256-257° (au bloc Maquenne).

Cette base, bien cristallisée en fines aiguilles groupées en oursin, rose pâle, est insipide, insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques à froid; assez soluble dans l'éthanol et dans le benzène bouillant, ainsi que dans la soude à 1 %.

Le spectre ultraviolet a été déterminé en solution à 5.10^{-6} dans l'éthanol à 96° à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam S. P. 500, λ_{max} 254-320-325; λ_{min} 290-400.

Le spectre infrarouge a été effectué sur une suspension de nujol avec l'appareil de Baird : il existe des bandes d'absorptions pour 2,90, 6,75, 7,40, 8,60, 9,15, 10,60, 12,8, 13,3 et 13,85 mμ.

En chromatographie ascendante sur papier (Durieux 122, Arches 301) avec comme solvant entraîneur le mélange alcool isoamylique-éther de pétrole-acide acétique-eau (3/1/3/3, *v*/*v*) on obtient à 20°C et au bout de 16 h une tache de R_f 0,7, de fluorescence vert-olive en lumière ultraviolette et de teinte jaune orangé pâle avec le réactif de Dragendorff.

En électrophorèse sur papier (appareil de Machebœuf, tension de 400 V, électrolyte : solution d'acide formique N) cet alcaloïde ne fournit également qu'une seule tache.

L'analyse élémentaire (effectuée sur le produit séché sous 20 mm Hg à 110°C pendant 2 h) a donné les résultats suivants : $C_{13}H_9O_5N$, calculé %, C 60,25; H 3,47; N 5,40; trouvé %, C 60,18; H 3,89; N 5,55.

Le dosage des groupements méthoxylés (méthode de Viebock et Brecher) indique une teneur de 11,5 % (calculé pour un OCH_3 : 11,92 %).

Le réactif de Labat (acide gallique en milieu sulfurique) donne une coloration vert émeraude (présence d'une fonction méthylènedioxy).

Des réactions colorées pratiquées sur le produit ont permis de mettre en évidence la présence d'un hydroxyle phénolique :

— Quelques cristaux d'alcaloïdes ajoutés à 10 ml d'eau distillée additionnés d'un cristal de ferricyanure de potassium, d'une goutte de perchlorure de fer, et de cinq gouttes de HCl concentré produisent une coloration et un précipité bleu de prusse.

— Avec quelques millilitres de perchlorure de fer en solution alcoolique additionnés d'une parcelle de produit on obtient une coloration verte.

— 5 ml de solution d'acide sulfanilique à 2 % dans l'acide acétique à 5 % + 1 ml de solution de nitrite de sodium dans l'alcool à 60° + 1 ml de solution éthanolique de la base fournissent une coloration rouge orangée.

D'autres réactions colorées furent obtenues :

Teinte bleu vert avec l'acide sulfurique concentré; orangée à froid et vert-olive à chaud avec le réactif de Marquis; jaune à froid et rouge cinabre à chaud avec le réactif de Wasicky.

Le réactif sulfosélénieux donne une coloration violette à chaud.

Quelques sels ont pu être préparés : sulfate qui cristallise en fines aiguilles nacrées dans l'éthanol et qui fond à 230°C avec décomposition; picrolonate, en longues aiguilles jaunes, dans l'éthanol F 145°C.

D'après les résultats du spectre ultraviolet comparés à ceux des dérivés de la dictamnine nous pouvons penser à l'existence du noyau de la dictamnine dans la formule de notre alcaloïde : ce serait une « hydroxy-méthylènedioxy-dictamnine. La dictamnine étant elle-même une 4-méthoxy-furo-(2'.3'.2.3) quinoléine.

Ce produit étant par ses propriétés différent des alcaloïdes déjà connus des Rutacées (3), nous proposons de l'appeler Técléine.

(*) Séance du 1er juin 1959.

(1) A. Chevalier, *Bull. Muséum hist. Nat.*, 2e série, 5, 1933, p. 408.

(2) J. Balansard et J. Mercier, *Méd. tropicale*, 7, 1947, p. 238.

(3) R. Paris et A. Stambouli, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2421.

(*Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Matière Médicale.*)

ZOOLOGIE. — *Sur le développement larvaire du Rhizocéphale* Septosaccus cuenoti *Duboscq, parasite du Pagure* Diogenes pugilator (*Roux*) *de la mer Noire*. Note (*) de M. Radu Codreanu, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis le mémorable travail d'Yves Delage ([1]) sur l'évolution de la Sacculine, c'est uniquement Veillet ([2]) qui a réussi chez d'autres Rhizocéphales, *Septosaccus cuenoti* et *Gemmosaccus sulcatus*, l'élevage des larves et leur fixation sur l'hôte. Mais cet auteur n'en retraça que la métamorphose, en sorte qu'il subsiste une lacune sur les stades naupliens et la Cypris des Peltogastrides, cette dernière n'étant connue, en dehors des Sacculinides, que dans quelques genres à développement condensé, où elle éclôt directement de la cavité incubatrice (*Sesarmaxenos*, *Thompsonia*, etc.).

Ayant depuis longtemps montré la présence fréquente du *Septosaccus cuenoti* dans la mer Noire ([3]), j'ai obtenu à la Station Zoologique d'Agigéa, après maints échecs, la succession de tous ses stades larvaires libres, dont voici un bref aperçu. Au milieu d'août, en moins de 12 h après l'expulsion des nauplius, le sac viscéral mue, ses contractions provoquant la rupture de la cuticule externe autour du pédoncule d'insertion et à son pôle postérieur. Réfléchie vers l'avant, celle-ci dépasse graduellement l'orifice palléal, étant alors suivie par l'exuvie interne fortement plissée et débutant par une portion rétrécie, correspondant au goulot du sac. Quelques heures après le renouvellement de sa cuticule, le sac viscéral, rouge vif, se remplit d'une nouvelle ponte, les œufs se répartissant par 2-3 rangées dans les intervalles des 20-30 paires de septa de la cavité palléale, en commençant par la région postérieure de celle-ci. Le développement embryonnaire dure environ 9 jours et les œufs ellipsoïdaux, de $170 \times 125\ \mu$, montrent au dernier stade, à travers leur chorion transparent, l'œil nauplien brique foncé, une masse vitelline dorsale et les ébauches des pattes repliées sur les côtés. Devenu rouge poudreux, moiré de gris vert, le sac viscéral, en proie à des contractions postéro-antérieures, délivre par jets successifs, un essaim de nauplius mouvants et leurs coques raides, fripées, fendues longitudinalement.

Il y a trois stades naupliens, comparables à ceux décrits par Nilsson-Cantel ([4]) chez *Gemmosaccus sulcatus* (Lillj.) et auxquels s'ajoute un métanauplius, ce qui porte à 4 le nombre total des mues menant à la Cypris, tout comme chez la Sacculine. Le nauplius I au corps ovalaire, de $190 \times 135\ \mu$, ayant les cornes frontales courtes et rabattues ainsi qu'une paire de larges épines coniques postérieures, subit 1-2 h après l'éclosion, une mue le conduisant au 2e stade nauplial. Celui-ci, de $230 \times 155\ \mu$, ovoïde, offre des cornes frontales allongées latéralement et une *furca* arquée. Avant la fin du premier jour, à la faveur d'une nouvelle mue, il

passe dans son 3e stade, de 250 × 145 μ, piriforme, présentant deux stylets terminaux assez longs. Durant le 2e jour, la réserve vitelline diminue et la région ventrale infracéphalique du nauplius III s'allonge et se subdivise en six somites internes. Survient ensuite la 3e mue, qui libère le métanauplius, de 260 × 140 μ, dont le corps plus élancé encore, se prolonge en arrière par une plaque ventrale trapézoïdale, renfermant les ébauches biramées des pattes thoraciques et leurs soies. La différenciation de la

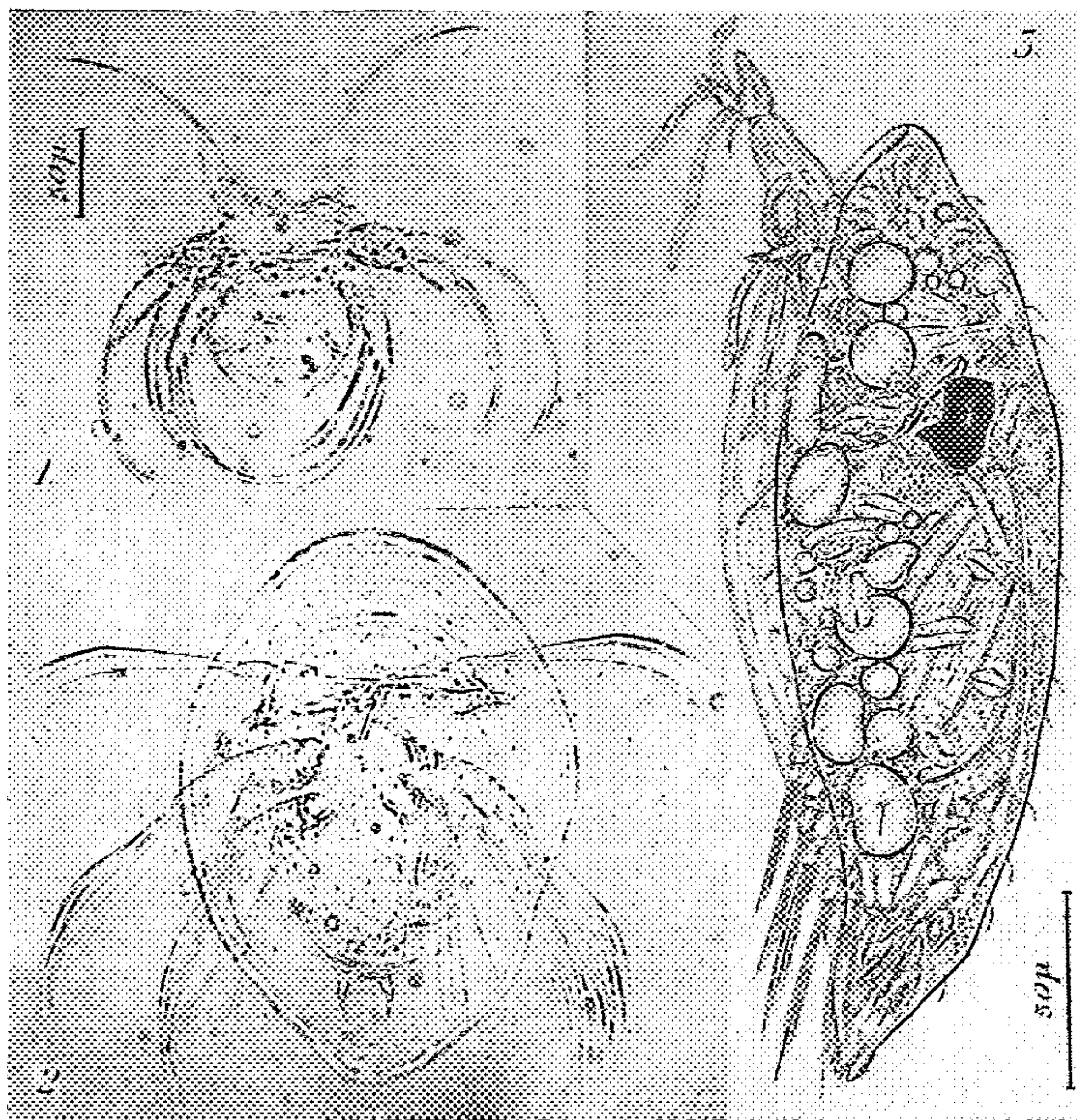


Fig. 1-3. — *Septosaccus cuenoti* : 1, 2, exuvies des nauplius I et II (avec flotteur), vues ventrales (× 100 environ); 3, larve Cypris *in vivo*, côté gauche (× 233).

Cypris déployée se poursuit pendant le 3e jour, où l'on observe le gonflement des antennules et l'arrangement des boules vitellines en un Y renversé. Au début du 4e jour, la Cypris quitte par une 4e mue la dépouille métanauplienne.

Tous les stades naupliens, excepté le premier (*fig.* 1) portent autour de leur bouclier dorsal, une chambre chitineuse annulaire, telle un bandage pneumatique plein d'eau, appelé « flotteur » par Veillet ([5]) et que divers auteurs avaient figuré chez les nauplius des *Peltogastridæ* et *Lernæodiscidæ*. Il est dû à l'activité sécrétoire particulière, sous l'ancienne chitine, d'un bourrelet hypodermique doublant le pourtour latéral du bouclier dorsal, qui se rétracte ensuite pour sécréter une nouvelle cuticule complète, sertie dans l'anneau extérieur. C'est ce qui explique l'apparition du « flotteur » *après* chaque mue nauplienne et son rejet avec les trois dernières exuvies (*fig.* 2).

Lorsqu'il mue, le nauplius perce la vieille cuticule entre les deux cornes frontales, mais parfois la déchirure se prolonge jusqu'à la séparation totale du plastron ventral avec les pattes de la voûte dorsale munie de cornes et adhérant au « flotteur ». Celui-ci ne renferme jamais d'hypoderme et sa texture finement ondulée, beaucoup plus extensible que le reste de la cuticule, lui fait rapidement acquérir une envergure considérable après chaque mue (320 × 230 μ au maximum à tous les stades).

La Cypris (*fig.* 3) a une carapace bivalve fusiforme, de 240 × 72 μ, plus svelte que chez la Sacculine et terminée en une double pointe, correspondant à la *furca* du métanauplius. La masse thoracique et ses appendices rentrent très en avant dans la tête, jusqu'à la limite de l'œil. Le dernier article des antennules a une conformation différente relativement à la Sacculine : son processus latéral porte jusqu'à trois lanières hyalines, qui ne semblent pas représenter des structures chitineuses permanentes, mais plutôt les produits d'une sécrétion agglutinante, jouant un rôle dans la fixation sur l'hôte. J'ai noté une survie de 7 jours des Cypris, qui nageaient plus vivement qu'au début.

En conclusion, le développement larvaire du *Septosaccus cuenoti* ressemble étroitement à celui de la Sacculine, quant au nombre, à la durée et aux dimensions des stades, malgré les différences séparant les états adultes. Par contre, son cycle incubateur est beaucoup plus bref et la plupart du vitellus larvaire apparaît incolore, dépourvu de traînées pigmentaires. Le passage aux stades naupliaux successifs s'accompagne d'un certain accroissement de taille. Outre les caractères morphologiques des larves, susceptibles de varier spécifiquement, il est à relever l'identité rigoureuse des soies garnissant les trois paires d'appendices naupliens dans les familles des *Peltogastridæ*, *Sacculinidæ* et *Lernæodiscidæ*. Il y a là une preuve de leur unité d'origine et ce caractère *généralisé* de la chétotaxie nauplienne des Rhizocéphales confirme la valeur phylogénétique assignée par Racovitza [6] aux phanères de tous les Crustacés.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) *Arch. Zool. exp. gén.*, Paris, (2), 2, 1884, p. 417.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 957; *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, 990, 1951, p. 1-6; *Ibid.*, 234, 1952, p. 1310.

(3) *An. Acad. Rom. Mem. Sect. Sti. Bucarest*, (3), 16, nº 26, 1941, p. 1109.

(4) *Zool. Bidr. Uppsala*, 7, 1921, p. 101, *fig.* 14-15.

(5) *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, 845, 1943, p. 1-4.

(6) *Arch. Zool. exp. gén. Paris*, 61, 1923, N. et R. 4, p. 85.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences Naturelles, Bucarest.*)

ENTOMOLOGIE MÉDICALE. — Anopheles maliensis *n. sp.* (Diptera Culicidæ), *une espèce nouvelle d'Anophélinés du Fouta-Djalon* (*République de Guinée*). Note (*) de Mme **Hélène Bailly-Choumara** et M. **Jean-Paul Adam**, présentée par M. Émile Roubaud.

Nouvel Anophèle très proche de *A. machardyi* Edw. endémique des forêts d'altitude d'Amani (Tanganyika), dont le rapproche aussi son écologie. Des caractères constants dans l'ornementation des tarses postérieurs permettent de le différencier tant de *machardyi* Edwards que de *buxtoni* Service. La chétotaxie thoracique de la larve le classe dans la série *b* du groupe *Neomyzomyia*.

Capturée, au cours d'une brève mission, dans le massif montagneux du Fouta-Djalon (avril 1958), la première femelle de cette espèce avait été considérée par nous comme une variation d'*A. machardyi* Edwards [1]. L'altitude (1500 m) du lieu de capture et la physiographie de la région rendaient, par ailleurs, vraisemblable la présence en Haute-Guinée d'une espèce connue seulement des forêts froides des hautes régions d'Afrique orientale.

Des recherches ultérieures ont permis la récolte de nombreux autres exemplaires femelles, de mâles, de larves et de nymphes, tandis que l'élevage individuel de plusieurs larves permettait d'obtenir les divers stades de mêmes individus. L'étude de ce matériel nous permet de considérer notre Anophèle comme une espèce parfaitement définie et bien séparée, tant à l'état adulte que larvaire, à la fois de *A. machardyi* Edwards et de *A. buxtoni* Service [2]. Nous proposons pour lui le nom de *A. maliensis* en rappel de celui de la localité type : Mali.

Nous ne donnons ci-dessous que les principaux caractères permettant de séparer *A. maliensis* des deux espèces voisines :

Chez l'adulte, les trois derniers segments (3-4-5) des tarses postérieurs sont entièrement pâles, alors que, chez *machardyi* et *buxtoni*, seuls les deux derniers articles (4-5) sont entièrement pâles.

Chez la larve d'*A. maliensis* une des deux longues soies du groupe mésopleural est branchue, l'autre étant simple, alors que chez *machardyi* et *buxtoni* les longues soies mésopleurales sont simples toutes les deux.

Comme pour *A. machardyi* et *A. buxtoni*, les genitalia de *A. maliensis* présentant cinq épines sur l'aire parabasale et son pharynx femelle, orné d'une seule rangée de dents simples, permettent de le classer dans le groupe des *Neomyzomyia*, tandis que la présence chez sa larve d'une soie branchue dans le grouve mésopleural place *A. maliensis* dans la série *b* du groupe.

Nous avons vu que c'est ce dernier caractère qui sépare les larves de notre Anophèle de celles de *machardyi* et *buxtoni*, rangés tous deux dans la série *a* du même groupe.

Les larves d'*A. maliensis* vivaient dans l'eau froide de ruisseaux à eau claire, peu profonde, coulant, sur fond de sable ou de vase parsemé de rochers, le long des pentes. Dans tous les cas le couvert dense d'une petite galerie forestière ombrageait la surface de l'eau.

Les adultes furent tous capturés au repos sur des racines ou des pierres tapissant de profondes anfractuosités des berges des ruisseaux.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) F. W. EDWARDS, *Bull. Ent. Res.*, 21, 1931, p. 545, cité par B. DE MEILLON, in *The Anophelini of the Ethiopian Geographical Region*, p. 75.

(2) M. W. SERVICE, *Ann. Trop. Med. Parasit.*, 52, 1958, p. 176-180.

(Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer et Section « Entomologie » du Service des Grandes Endémies d'A. O. F., Centre Muraz, Bobo-Dioulasso.)

PHYSIOLOGIE. — *Le caramel et la dextrine préparés par action de la chaleur sèche sur le glucose et l'amidon possèdent les qualités physiologiques des composés de structure.* Note (*) de M. **Paul Fournier** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Le glucose et l'amidon sont respectivement transformés, par grillage, en caramel et en dextrine dotés des diverses propriétés physiologiques des composés de structure. Ingérés par le jeune Rat, ce caramel et cette dextrine accroissent l'absorption et la rétention calciques, favorisent le retour de la calcémie au niveau normal, provoquent le rapide développement du cæcum.

Par composés de structure, nous désignons les nombreux corps dont l'ingestion s'accompagne des répercussions physiologiques suivantes :

1° un pouvoir ostéogène qui se manifeste par un effet protecteur à l'égard de la résorption du squelette de la Ratte allaitante et par un accroissement temporaire de la vitesse de formation des os longs du jeune Rat. A cet accroissement correspond une augmentation de l'absorption et de la rétention du calcium ([2]);

2° un retour rapide de la calcémie à son niveau normal chez le Rat dont la teneur du sang en calcium a été abaissée par carence calcique ([3]);

3° un développement du cæcum, développement qui semble s'inscrire dans un phénomène plus général d'hyperplasie d'organes viscéraux ([4]);

4° une composition des urines caractérisée par une forte teneur en divers acides du cycle tricarboxylique ([5]).

Nous avons dit pour quelles raisons il devient difficile de rapporter ces propriétés essentiellement plastiques des composés de structure à l'activation des fermentations intestinales ou à l'existence d'un métabolisme particulier à ces composés ([4]). Aussi sommes-nous conduit à supposer, en hypothèse, que l'action des composés de structure pourrait être en rapport avec leur mauvaise utilisation par l'organisme.

L'action de la chaleur sèche sur le glucose et sur l'amidon conduit à l'obtention de caramel, de dextrine, corps mal définis qui, du fait de la spécificité des enzymes, ont toutes chances d'être moins aisément métabolisés que les corps typiquement utilisables dont ils proviennent. Selon notre hypothèse, il n'en faudrait pas davantage pour que le caramel et la dextrine soient doués des qualités des composés de structure. D'autant que la présence de dextrine dans le régime rachitigène du jeune Rat améliorerait l'absorption du calcium ([6]). Dans le présent travail, le caramel et la dextrine sont soumis aux trois premiers tests de l'action des composés de structure : utilisation calcique, rétablissement de la calcémie, développement du cæcum.

Conditions expérimentales. — Le glucose est caramélisé par chauffage jusqu'à l'obtention d'une pâte collante brune qui se prend en masse

par refroidissement. Les caractères analytiques de ce caramel sont les suivants : une solution aqueuse, non hydrolysée, possède 88 % du pouvoir rotatoire et 10 % du pouvoir réducteur du glucose initial; après hydrolyse acide, ces valeurs s'élèvent respectivement à 94 et 91 %. De l'amidon de blé est chauffé au four, à 190°, pendant 5 h. La poudre ocrée obtenue, très peu soluble dans l'eau, fournit, par hydrolyse acide, une solution dont les pouvoirs rotatoire et réducteur représentent respectivement 94 et 78 % de ceux de l'amidon initial. Par hydrolyse enzymatique, réalisée comme il est indiqué au Codex pour l'essai de la pancréatine, cette dextrine ne libère que 2 % de maltose; dans les mêmes conditions, l'amidon de blé en fournit environ 20 %.

1er *et* 2e *tests : Effets du caramel et de la dextrine sur les échanges calciques et sur le rétablissement de la calcémie.* — Dans une période initiale de 18 jours, 24 rats Wistar, de 62 à 74 g, sont soumis à un régime « initial » contenant très peu de calcium (50 mg pour 100 g). Dans la période suivante ces rats sont répartis en quatre lots égaux. A chaque lot correspond l'un des régimes décrits dans le tableau sous les noms : amidon, dextrine, glucose, caramel. La teneur en calcium de ces quatre régimes est normale.

	Initial.	Amidon.	Dextrine.	Glucose.	Caramel.
Caséine brute	15	15	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8	8	8
Amidon de blé	72	70,5	45,5	58,5	58,5
Autre composé glucidique	0	0	25	12	12
Levure sèche	3	3	3	3	3
Mélange salin (*)	3	3	3	3	3
$CaCO_3$	0	1,5	1,5	1,5	1,5
O_2Ti	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

(*) Il dérive de celui de Hubbel ([7]) par suppression de CO_3Ca.

Du 3e au 5e jour d'administration de ces régimes, chaque rat est introduit dans un dispositif individuel qui permet de récolter séparément les urines et les fèces. Le calcium est dosé dans le régime et dans les excréments; les résultats de ces dosages servent au calcul des bilans calciques. Quand les rats ont reçu leurs régimes respectifs pendant 10 jours, ils sont sacrifiés; le calcium est dosé dans leur sérum.

3e *test : Effets du caramel et de la dextrine sur le développement du cæcum.* — Des rats Wistar de 50 à 61 g sont répartis en trois lots de 8. Ceux du premier lot reçoivent un régime « amidon » de composition centésimale suivante : amidon de blé, 73,5; caséine, 12; huile d'arachide, 8; mélange salin ([7]), 3; levure, 3; O_2Ti, 0,5. Dans le régime des rats du deuxième lot, la dextrine remplace l'amidon. Les régimes des rats des deux autres lots ne diffèrent du premier que par l'incorporation de 25 % de glucose ou de caramel à la place d'une même proportion d'amidon. Après deux semaines d'expérience, les rats sont sacrifiés. Leur cæcum est séparé, vidé,

nettoyé, séché et pesé. Notons que pour une même expérience le poids moyen des rats de chaque lot est pratiquement le même.

	Amidon.	Dextrine.	Glucose.	Caramel.
1er *test : Bilans calciques.*				
Calcium (mg/jour) :				
Ingéré	61,2	70	63	62,4
Absorbé	16,7	36,5	20	33,9
Urinaire	1,3	1	0,5	0,4
Retenu	15,4	35,5	19,5	33,5
2e *test : Calcium sérique.*				
Calcium (mg/l) :				
Moyenne	88	128	91	118
Valeurs extrêmes	75 ; 95	120 ; 132	85 ; 98	110 ; 125
3e *test : Poids sec du cæcum.*				
Moyenne par lot (mg)	67	152	73	192
Valeurs extrêmes	53 ; 84	132 ; 183	49 ; 87	158 ; 243

RÉSULTATS ET CONCLUSION. — Les résultats groupés dans le tableau montrent que la dextrine et le caramel possèdent les propriétés des composés de structure. Sous l'effet de leur ingestion, l'absorption et la rétention calciques sont doublées. Chez le jeune Rat dont la teneur du sérum en calcium a été d'abord très abaissée par un régime déficient en calcium, la calcémie redevient beaucoup plus rapidement normale si le régime calcique qui lui est offert contient de la dextrine ou du caramel. De plus, ces deux substances provoquent une rapide et forte hypertrophie cæcale.

(*) Séance du 22 juin 1959.
(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Allez.
(2) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 718.
(3) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2246.
(4) P. FOURNIER, H. SUSBIELLE et J. BESCOL-LIVERSAC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3621.
(5) P. FOURNIER et A. DIGAUD, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 143.
(6) O. BERGEIM, *J. Biol. Chem.*, 70, 1926, p. 35.
(7) R. HUBBEL, L. MENDEL et A. WAKEMAN, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(Laboratoire de Physiologie de la Nutrition,
16, *rue de l'Estrapade, Paris,* 5e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Caractéristiques différentielles des réponses aux stimulations sensorielles des deux parties du Noyau rouge.* Note de M. JEAN MASSION (¹) et Mme DENISE ALBE-FESSARD, présentée par M. Robert Courrier.

Le Noyau rouge est généralement considéré comme un relais sur les voies descendantes, et n'a pas été étudié en tant que centre réflexe. Seuls, Starzl, Taylor et Magoun (²), Mancia, Mechelse et Mollica (³) ont signalé la présence d'activités évoquées dans cette structure par des afférences sensorielles; cependant, ces activités restaient à étudier systématiquement.

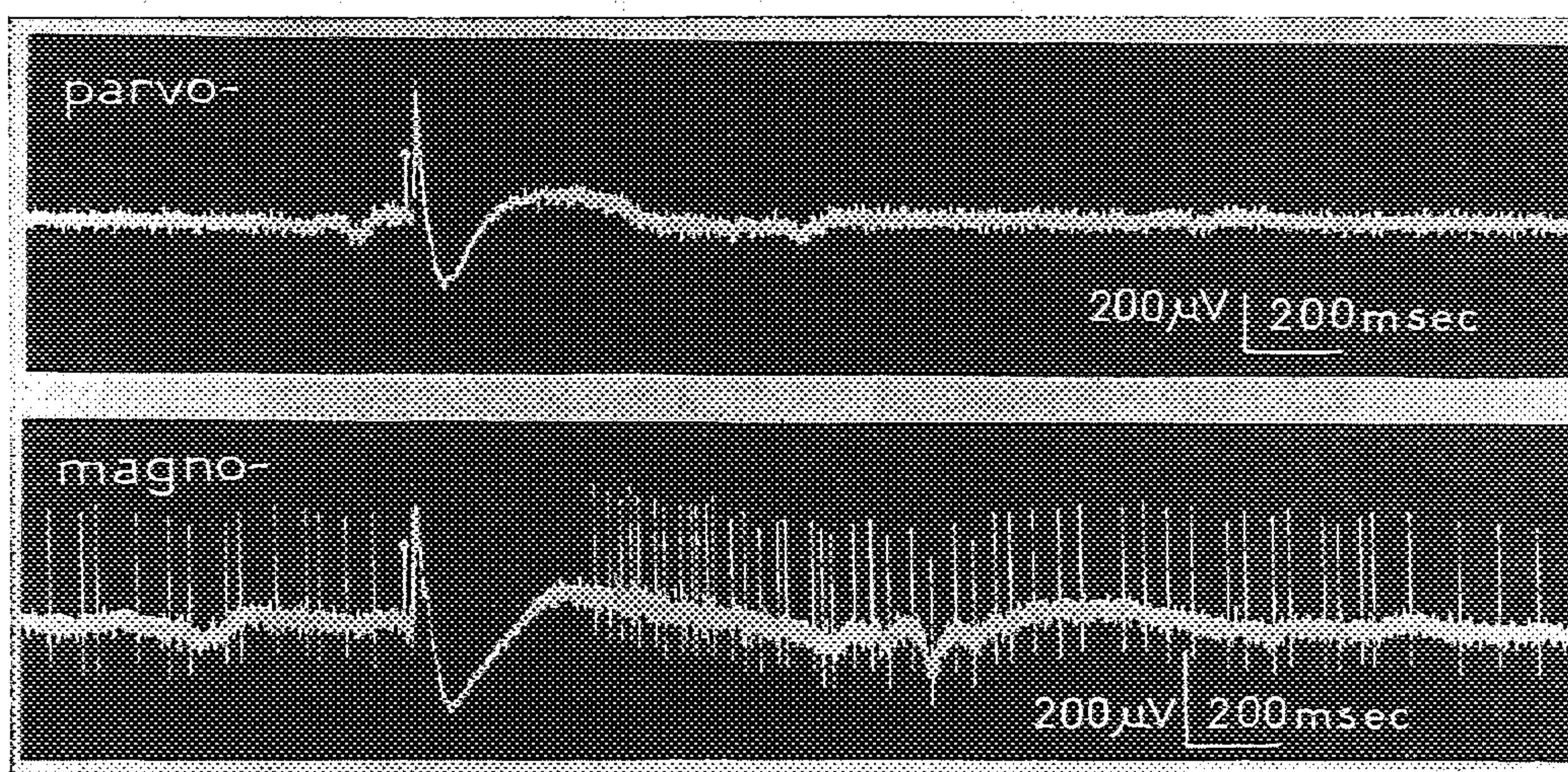


Fig. 1. — Comparaison des réponses évoquées chez le Chat anesthésié au chloralose dans le Noyau rouge antérieur (parvocellulaire) et postérieur (magnocellulaire) par la stimulation de la patte antérieure contralatérale. Dérivations par macroélectrodes. Les artefacts de stimulation sont surmontés d'un point blanc.

Chez le Chat anesthésié au chloralose, nous avons pu, à l'aide de dérivations macro- et microphysiologiques, montrer que ces réponses peuvent être produites par des stimulations de diverses origines; le Noyau rouge dans ses deux parties (parvo- et magnocellulaire) se révèle en effet comme une région de convergence pour les influx somatiques, visuels et auditifs. La figure 1 présente les réponses observées dans ces deux parties lors d'une stimulation somatique et recueillies à l'aide de macroélectrodes dont l'électrode centrale (fil de 50 µ de diamètre) est malgré tout assez fine pour qu'on puisse dériver les influx spontanés et provoqués émis par les grandes cellules de la partie postérieure. On peut voir que les deux structures présentent une réponse à courte latence; celle-ci est suivie, dans la région magnocellulaire seulement, d'une inhibition de l'activité spontanée quand celle-ci existe, puis d'une seconde phase d'activité à longue latence

constituée par un train d'influx rapides ou par l'accélération du rythme spontané préexistant.

A l'aide de microélectrodes, nous avons ensuite systématiquement étudié le comportement de 159 cellules rencontrées dans le tronc cérébral au niveau du Noyau rouge.

Parmi les unités rencontrées, 32 n'ont pas pu être commandées par une stimulation périphérique. Pour les 127 cellules commandées, nous avons trouvé trois modes de réponse distincts que nous appellerons A, B et C. Les unités A présentent une seule réponse à courte latence (15 à 30 ms pour la stimulation des pattes) constituée par quelques influx accompagnant

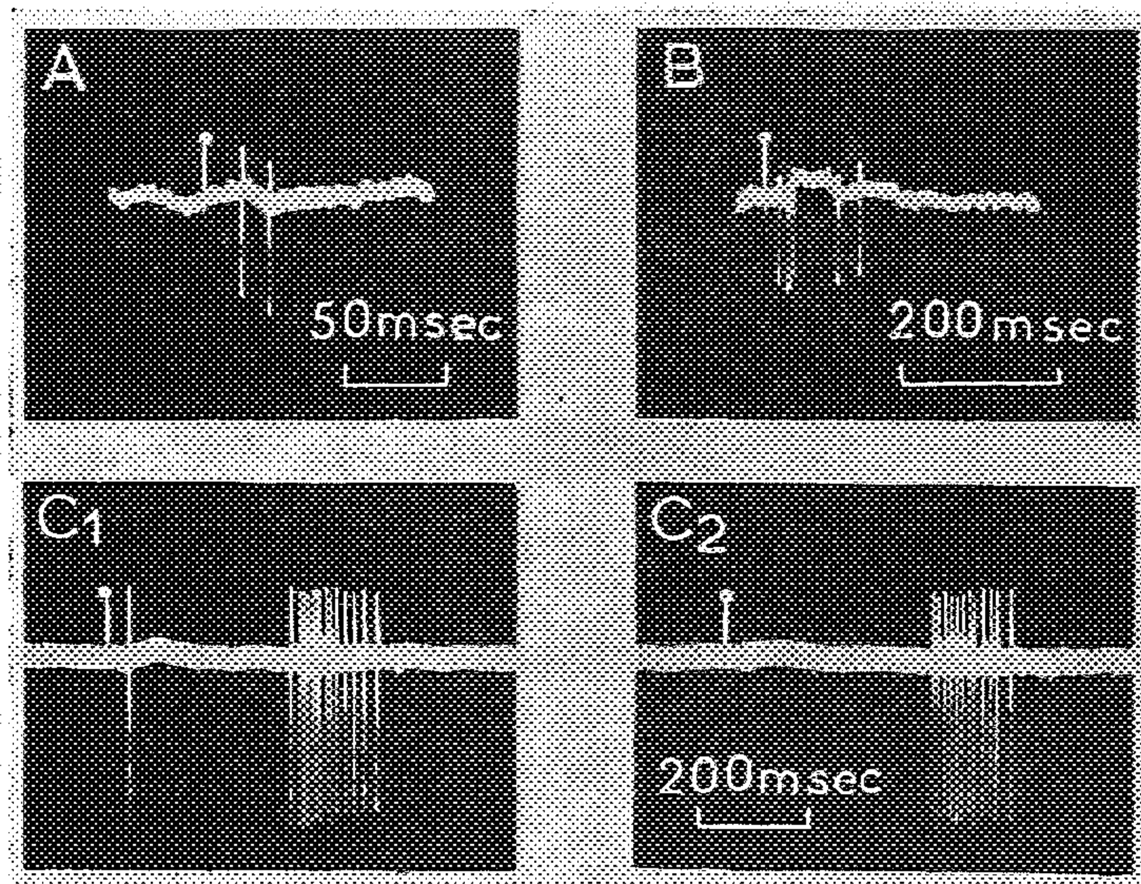


Fig. 2. — Exemples de réponses unitaires recueillies par microélectrodes lors de la stimulation de la patte antérieure contralatérale : A, B, C correspondent aux trois types d'unités décrits dans le texte. C_1 et C_2 sont deux exemples de réponse d'une même unité pouvant présenter (C_1) ou non (C_2) la première réponse à courte latence.

une onde lente (*fig.* 2 A). Les unités B présentent cette même réponse suivie d'un second train d'influx survenant après 60 à 130 ms. Les unités C réagissent par une réponse à courte latence comportant toujours une onde lente (*fig.* 2, C_1 et C_2), parfois un ou deux influx; puis, après 150 à 500 ms, un train d'influx. En outre, lorsqu'une activité spontanée est présente, celle-ci est toujours inhibée pendant la période séparant la première réponse de la seconde. Les unités A et B sont généralement entraînées par la stimulation de n'importe quelle région du corps, ainsi que par les stimulations visuelles et auditives. Les unités C, quoique pouvant être fréquemment activées par des stimulus de multiples origines, sont en général plus sensibles à la stimulation d'une région localisée du corps. Nous avons obtenu en outre pour ces unités des réponses en tout semblables à celles présentées dans la figure 2 C lors de stimulations visuelles ou auditives.

La vérification histologique de la localisation de nos électrodes nous a permis, non seulement de classer les unités comme appartenant (114) ou non (45) au Noyau rouge, mais encore de décider approximativement de leur localisation dans cette structure et de les attribuer aux régions parvocellulaire ou magnocellulaire. Dans le Noyau rouge, 25 % des unités sont du type A, 10 % du type B, 65 % du type C; 60 % des unités du type A se trouvent dans la région parvocellulaire, ainsi que toutes les unités (plus rares) du type B; par contre, la presque totalité des cellules du type C (92 %) se trouvent dans la région magnocellulaire. Dans les régions voisines du Noyau rouge, les cellules activées sont en majorité du type A (85 %), le type B n'est que rarement présent (5 %) ainsi que le type C 10 %). On peut donc dire que ce type d'activité C (réponse à latence brève, suivie d'une inhibition, puis d'une nouvelle activité rythmique) est caractéristique des cellules de la région magnocellulaire du Noyau rouge; les unités de la région parvocellulaire au contraire présentent des réponses qui rappellent celles des cellules des régions réticulaires voisines. L'ensemble de ces résultats était déjà suggéré par l'enregistrement des activités de ces régions à l'aide de macroélectrodes.

(1) Aspirant du Fonds National de la Recherche scientifique (Belgique).

(2) T. E. Starzl, C. W. Taylor et H. W. Magoun, *J. Neurophysiol.*, 14, 1951, p. 479-496.

(3) M. Mancia, K. Mechelse et A. Mollica, *Arch. ital. Biol.*, 95, 1957, p. 110-119.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Modifications fonctionnelles de l'hypophyse suscitées par l'introduction de radiophosphore dans la selle turcique.* Note de M. **Louis Zizine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'introduction de ^{32}P dans la selle turcique s'accompagne d'une dissociation des activités fonctionnelles de l'hypophyse du Rat comme en témoignent l'atteinte de la fonction gonadotrope et l'intégrité de la fonction corticotrope.

Le traitement de diverses affections, endocriniennes ou non endocriniennes, impose, parfois, le recours à l'ablation de l'hypophyse. Certains cliniciens se sont efforcés d'obtenir la mise au repos de l'hypophyse, non pas par l'exérèse de la glande, mais par une irradiation appliquée par voie externe ou l'introduction dans la selle turcique d'un élément radioactif tel que l'yttrium ou l'or. Nous avons tenté, au cours de recherches récentes, d'étudier le retentissement que peut entraîner chez l'animal la mise en place d'un radioélément au contact même de l'hypophyse.

L'expérimentation suivante a été réalisée. Trois groupes de six rats femelles de souche Wistar, d'un poids moyen de 80 g, ont été mis en expérience. Sur un groupe d'animaux une hypophysectomie totale a été effectuée. Sur les animaux d'un autre groupe, la paroi osseuse a été perforée dans la région du cartilage sphéno-occipital jusqu'à l'hypophyse; par cet orifice une microgoutte de phosphore radioactif (^{32}P) d'une activité totale de 1 μC a été déposée à la surface même de l'hypophyse. L'orifice a été ensuite obturé à l'aide d'une goutte de paraffine. Sur les animaux du dernier groupe, enfin, aucune intervention n'a été pratiquée. Deux semaines plus tard, les animaux des trois groupes ont été sacrifiés. Sur le tableau suivant figurent la moyenne des résultats obtenus dans chacun des groupes.

Animaux.	Ovaires (mg).	Utérus (mg).	Surrénales (mg).	Thyroïdes (mg).
Rats hypophysectomisés...	6,8 ± 0,4	27 ± 6,1	4,8 ± 0,9	9,9 ± 0,6
Rats soumis au ^{32}P.......	7,5 ± 0,8	27,6 ± 7,3	14,7 ± 2,4	7 ± 1,2
Rats témoins............	13 ± 2,6	127 ± 15,2	12 ± 2,8	11 ± 1

Ces résultats appellent quelques commentaires. La présence de radiophosphore dans la selle turcique paraît s'être accompagnée de réactions apparemment divergentes. En effet, tandis que le poids des glandes sexuelles des animaux soumis au ^{32}P est strictement comparable à celui des animaux privés d'hypophyse, le poids des surrénales, par contre, est très voisin de celui des animaux qui n'ont subi aucune intervention. Ainsi, il existe chez les mêmes animaux, d'une part, une atrophie des gonades, d'autre part, un état strictement normal de la corticosurrénale. En ce qui concerne les thyroïdes, on peut noter une différence pondérale significative entre les animaux soumis au ^{32}P et les animaux témoins;

de plus, nous avons trouvé que le taux de fixation thyroïdienne de ^{131}I après une dose traceuse d'iodure de sodium radioactif était de 15,5 % pour les rats traités par le radiophosphore, alors qu'il était de 1,2 % pour les animaux hypophysectomisés, et de 32,4 % pour les témoins. Cette baisse de l'activité thyroïdienne peut cependant prêter à discussion car le ^{32}P peut, à lui seul, en raison de sa proximité, avoir influencé directement le parenchyme thyroïdien, et ne pas avoir porté atteinte à la fonction thyréotrope de l'hypophyse. Par ailleurs, il convient de signaler le développement d'une cataracte unilatérale chez quelques animaux traités par le radiophosphore.

Cette dissociation fonctionnelle de l'antéhypophyse sous l'influence du ^{32}P — l'atteinte de la fonction gonadotrope contrastant avec l'intégrité de la fonction corticotrope — n'est pas sans évoquer certains faits expérimentaux rapportés par divers groupes d'auteurs. En 1932, Smith ([1]) a noté que chez le Rat, l'ablation de 90 % de l'antéhypophyse déterminait toujours l'atrophie des glandes sexuelles sans provoquer pour autant de manifestations régressives au niveau de la thyroïde et de la surrénale. Réalisant des hypophysectomies plus ou moins importantes chez le Chien, Keller et Breckenridge ([2]) ont signalé, en 1947, que les premiers signes de déficit fonctionnel apparaissaient toujours au niveau des gonades, alors que la corticosurrénale était la dernière affectée. En 1956, Ganong et Hume ont confirmé et développé les précédentes observations. Selon ces auteurs, l'ablation de 75 % de l'antéhypophyse du Chien ne s'accompagne d'aucun signe de déficience endocrinienne, alors que l'ablation de 97 à 99 % entraîne l'atrophie globale des glandes génitales, de la thyroïde et de la corticosurrénale; mais si l'ablation du parenchyme pituitaire atteint 75 à 95 %, des désordres sévères se développent d'abord au niveau des gonades, puis de la thyroïde et, en dernier lieu, de la corticosurrénale. L'ensemble de ces recherches montre donc que des ablations partielles de l'antéhypophyse peuvent susciter une dissociation des diverses activités hypophysaires, la fonction gonadotrope se montrant la plus labile, la fonction corticotrope s'affirmant la plus stable.

Mais, un type tout différent de dissociation fonctionnelle peut se produire au niveau de l'hypophyse par la mise en œuvre de procédés expérimentaux différents. R. Courrier ([3]), ([4]), ([5]) a publié récemment les résultats qu'il a obtenus après une longue série de recherches effectuées avec des greffes d'hypophyse. Chez des rats mâles hypophysectomisés une hypophyse est greffée en avant de la trachée, sous l'isthme thyroïdien. Au bout de plusieurs mois les animaux sont sacrifiés; la corticosurrénale présente une atrophie considérable, semblable en tous points à celle d'animaux de même âge hypophysectomisés simultanément; les testicules, par contre, bien que légèrement diminués de volume, présentent une activité spermatogénétique tout à fait normale et sont bourrés de spermatozoïdes; la réponse du corps thyroïde à l'action de la greffe est plus nuancée et paraît

se situer à mi-chemin du repos et de l'activité. Dans un contexte assez voisin il convient de signaler les recherches de Van Dyke, Simpson, Koneff et Tobias (6). Les auteurs signalent que l'irradiation de l'hypophyse du rat par deutérons peut déterminer une dissociation des diverses activités hypophysaires; ces atteintes fonctionnelles respectent toujours la même hiérarchie : la fonction corticotrope est la première touchée, puis la fonction thyréotrope et, en dernier lieu, la fonction gonadotrope; de plus, l'activité spermatogénétique se montre souvent remarquablement conservée en dépit d'une atrophie parfois importante du testicule. Ces deux dernières séries de recherches effectuées avec des procédés expérimentaux bien dissemblables, aboutissent à des conclusions voisines. La dissociation fonctionnelle de l'antéhypophyse ainsi réalisée — maintien de l'élaboration des principes gonadotropes, déficience de la sécrétion corticotrope — s'inscrit dans un ordre absolument inverse de la dissociation suscitée par les ablations partielles d'hypophyse. Quant aux réactions endocriennes déclenchées, dans le cadre de notre expérimentation, par la présence de ^{32}P dans la selle turcique, elles nous paraissent se rapprocher des réactions dissociées provoquées par des exérèses hypophysaires subtotales, sans relever, pour autant, d'un même déterminisme.

(1) P. Smith, *Anat. Record*, 52, 1932, p. 191.
(2) A. Keller et C. Breckenridge, *Amer. J. Physiol.*, 150, 1947, p. 222.
(3) R. Courrier et R. Collonge, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388.
(4) R. Courrier, *Acta Physiol. Pharmacol. Neerland*, 6, 1957, p. 641.
(5) R. Courrier, *Revue Suisse de Zoologie*, 64, 1957, p. 589.
(6) D. Van Dyke, M. Simpson, A. Koneff et C. Tobias, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 240.

(Laboratoire d'Endocrinologie Collège de France.)

BIOLOGIE. — *Relation entre la substance attractive, le facteur antibiotique et le développement ovarien chez la reine d'Abeille,* Apis mellifica. Note (*) de M. **Pierre Lavie** et Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite des recherches effectuées précédemment [Lavie, Pain ([1])], sur les corrélations existant entre la substance attractive sécrétée par la reine et les substances antibiotiques trouvées chez les Abeilles, nous avons précisé les points suivants :

1. Existence de relations très étroites entre la substance attractive et la substance antibiotique chez la reine. — D'après le travail de Pain ([2]) et les résultats de Lavie (en cours de publications), il apparaît que la substance attractive et la substance antibiotique sont présentes en plus grande quantité dans la tête de la reine. Cette indication nous a permis de rechercher de nouveaux rapports entre ces deux substances. Nous avons donc éprouvé à ce double point de vue un certain nombre d'organes et de glandes chez les reines vierges et les reines fécondées. Les résultats sont portés sur le tableau I qui nous montre le rapport étroit entre *l'action antibiotique de la glande mandibulaire et l'attractivité très forte exercée par celle-ci* vis-à-vis de jeunes ouvrières (tests d'attractivité sur papier filtre).

Tableau I.

Organes examinés chez les vierges et les ♀ fécondées.	Valeur antibiotique.	Attractivité des organes pour les ouvrières.
Tube digestif		—
Ovaires	—	—
Spermathèque		—
Glandes lobiales	—	—
» pharyngiennes	—	—
» mandibulaires	+	+
Hæmolymphe		—
Cœur		—
Cerveau		—

Ces essais préliminaires nous ont amenés à étudier dans le détail l'évolution du pouvoir antibiotique et l'attractivité de la glande, en fonction de l'âge des reines, isolées ou accompagnées d'ouvrières.

Le tableau II expose quelques-uns de nos résultats :

A. Chez les reines sur le point de naître, les glandes mandibulaires ne sont pas attractives pour les ouvrières et ne contiennent pas le facteur antibiotique (vis-à-vis de *Bacillus subtilis* Caron).

B. Chez les reines vierges isolées la substance attractive apparaît déjà, dans ces essais, au 5e jour de vie des reines, tandis que le facteur antibiotique ne se manifeste qu'à partir du 8e jour (cet écart étant dû probablement au peu de sensibilité de la méthode bactériologique utilisée).

C. Chez les reines vierges accompagnées d'ouvrières, il faut distinguer deux cas : selon que les reines sont en contact avec de jeunes ouvrières (âgées d'un jour au début de l'expérience), ou en contact avec des ouvrières adultes (prises au hasard dans une ruche).

Dans le premier cas : La substance attractive apparaît ici, au bout du 5e jour de contact, de même que le facteur antibiotique (dont l'activité est aussi importante que celle obtenue avec les glandes mandibulaires de reines vierges isolées de 9 jours).

Dans le deuxième cas : L'attractivité se manifeste dès le 3e jour de contact, de même que le facteur antibiotique.

TABLEAU II.

♀ vierge (jours).	Valeur antibiotique.	Attractivité.	Développement ovarien.
Reines élevées sans ouvrière.			
♀ naissantes	—	—	—
5 à 6	—	+	—
8	±	++	—
9	+	++	—
10	+	++	—
11	++	++	—

Age ♀ vierges (jours).	Temps contact (jours).	Valeur antibiotique.	Attractivité.	Dévelop-pement ovarien.
Reines en présence d'ouvrières jeunes.				
4				
6	5	+	++	—
7 à 9	8	+	++	+
10 à 11	9-10	++	++	+
16 à 17	16	+	++	+
Reines fécondes agées de 2 ans.				
Ouvrières adultes.				
4	3	+	++	—
6	5 à 6	++	++	+
7 à 9	8	++	++	+
10 à 11	10	+++	++	+
Reines fécondes agées de 2 ans		+++	++	++

Les modifications d'activité de l'antibiotique, en fonction à la fois de l'âge des reines, et de la présence des ouvrières, sont exposées dans le tableau et s'apparentent aux résultats publiés par Pain [3] concernant l'action de ces facteurs sur l'apparition de l'attractivité chez les reines vierges.

D. Chez les reines fécondes (âgées de 2 ans) l'attractivité est très forte, et l'activité antibiotique nous permet d'obtenir des zones de lyse aussi importantes que celles obtenues chez les reines vierges ayant été pendant 10 jours en présence d'ouvrières adultes.

2. Absence de corrélations directes entre la substance attractive chez les reines et le développement de leurs ovaires. — La comparaison dans le tableau II de l'attractivité des reines et du développement de leurs ovaires, montre très clairement qu'il n'y a *aucun rapport entre ces deux phénomènes*. D'autre part, ces résultats sont confirmés par l'examen de reines bourdonneuses qui se sont révélées toutes attractives.

Des données précédentes on déduit que la présence du facteur antibiotique est également sans rapport avec le développement ovarien.

En conclusion, comme nous l'avions déjà supposé ([1]), on pourra envisager la possibilité de doser par une méthode bactériologique appropriée, la quantité de substance attractive présente chez les reines. Nous avons obtenu en effet, au cours de nos essais, des zones de lyse proportionnelles à l'activité des glandes mandibulaires. Cet ensemble de résultats auxquels s'ajoutent certaines parentés chimiques (mode d'extraction, stabilité, etc.), nous permet de penser qu'il s'agit assez probablement d'un groupe de substances très voisines sinon identiques.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) P. Lavie et J. Pain, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1587.

(2) J. Pain, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1869.

(3) J. Pain, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3211.

BIOLOGIE PHYSICOCHIMIQUE. — *L'hydrolyse intercellulaire et la cinétique du processus de kératinisation.* Note (*) de M. **Paul Kassenbeck**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

L'examen au microscope électronique de la structure morphologique des cellules cuticulaires et corticales de diverses fibres kératiniques permet de dégager les facteurs essentiels qui sont à l'origine de la morphogenèse de ces fibres. La cinétique de la réaction de kératinisation, c'est-à-dire de la transformation des protéines cytoplasmiques en une masse fibreuse envahissant progressivement la cellule, est déterminée par les gradients de pression et de concentration qui s'établissent au cours de la biosynthèse dans le follicule.

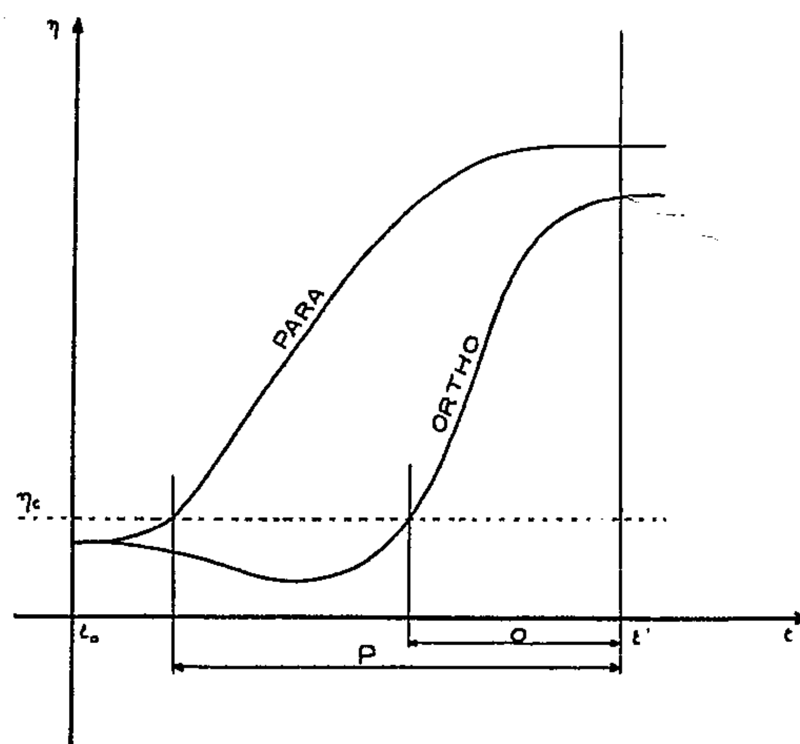


Fig. 1.
η, viscosité intrinsèque du liquide intracellulaire; η_c, viscosité critique de kératinisation; P, parakératinisation; O, orthokératinisation; t_0, genèse de la cellule; t_n, fin de la réaction de kératinisation.

Ces gradients dépendent, à leur tour, de la seule force motrice du processus vital de la genèse des cellules dans la couche basale ainsi que du bilan de leur teneur en eau. La réaction de kératinisation est, de ce fait, reliée au mode de déshydratation des cellules. La formation d'agrégats globulaires ou fibrillaires à partir des protéines cytoplasmiques ne peut avoir lieu que lorsque la teneur en eau des cellules tombe au-dessous d'un niveau déterminé, correspondant à la concentration critique de condensation.

Dans la période active du follicule, les cellules de la couche basale possèdent une activité de prolifération intense; se multipliant sans cesse, elles provoquent l'apparition de forces de croissance directionnelles qui poussent les cellules nouvellement créées, vers l'orifice du follicule. Ces cellules qui contiennent à l'origine 70 à 80 % d'eau sont soumises à des forces de compression qui augmentent au fur et à mesure de leur progres-

sion dans le bulbe. Par suite, des forces de frottement différentielles qui résultent des conditions rhéologiques du transfert des cellules suivant leur emplacement dans le bulbe, la pression exercée sur les cellules atteint son maximum dans les zones proches de la périphérie du follicule. Dans cette région, la déshydratation des cellules débute par un exprimage progressif du liquide intracellulaire, qui, filtré au passage à travers les membranes cellulaires, provoque une hydrolyse des protéines cytoplasmiques des cellules voisines.

Fig. 2.

Tandis que la réaction de kératinisation démarre lentement dans la couche cellulaire la plus fortement comprimée, elle est retardée dans les couches celluloires voisines externes et internes qui doivent, à leur tour, évacuer l'excès d'eau avant de pouvoir kératiniser.

Ce phénomène d'hydrolyse intercellulaire est responsable non seulement de la formation des diverses couches des gaines externes et internes du follicule pileux, mais aussi de la formation des cellules cuticulaires et corticales à caractères morphologiques différenciés.

Les couches cellulaires dont les substances protéiniques sont hydro-

lysées par l'extrait aqueux provenant des cellules en voie de kératinisation, gonflent fortement et demeurent à l'état d'un gel plastique déformable. Les pressions de gonflement provoquent la déformation des cellules par laminage (cellules cuticulaires) et étirage (cellules corticales) dans la zone de kératinisation.

La déshydratation sous forte pression des cellules hydrolysées modifie profondément la cinétique de la réaction de kératinisation. Alors que dans le cas d'un exprimage progressif du liquide intracellulaire sous l'effet des forces de compression, la kératinisation démarre lentement (écoulement laminaire), dans le cas d'un exprimage instantané sous l'effet des forces de gonflement, la réaction de kératinisation devient extrêmement rapide (écoulement turbulent).

Il en résulte deux types extrêmes de kératines différenciées par l'organisation de leur structure supramoléculaire que nous pouvons appeler suivant le mode de la réaction, *kératine basse pression* (réaction lente et progressive) et *kératine haute pression* (réaction rapide et violente).

La kératine basse pression ou parakératine se caractérise par sa densité élevée et le haut degré d'orientation et d'organisation fibrillaire. Les cellules ne sont pas ou peu gonflées et relativement peu déformées. La fluidité du liquide intracellulaire diminue progressivement au cours de la condensation des protéines cytoplasmiques. Une activité de prolifération ralentie des cellules de la couche basale ainsi qu'une faible teneur en eau des cellules conduit à la formation de cellules à caractère -para-constituées d'une kératine dure, peu accessible et de faible réactivité chimique.

La kératine haute pression ou orthokératine se caractérise par sa faible densité de tassement et le faible degré d'orientation et d'organisation fibrillaires. Les cellules sont fortement gonflées et très déformées. La fluidité du liquide intracellulaire diminue brusquement lors de la précipitation des protéines cytoplasmiques. Une activité de prolifération intense des cellules de la couche basale, ainsi qu'une forte teneur en eau des cellules conduit à la formation de cellules à caractère -ortho-, constituées d'une kératine molle, très accessible et de grande réactivité chimique.

La figure 1 montre les variations probables de la viscosité intrinsèque du liquide intrac ellulaire suivant le mode de déshydratation des cellules au cours de la réaction de kératinisation et les différences de cinétique qui en résultent entre l'ortho et la parakératinisation.

La figure 2 est une représentation schématique des modifications de la structure morphologique des cellules dans les diverses couches du follicule pileux, en relation avec leur état d'hydratation et de gonflement au cours de la biosynthèse de la fibre et du follicule (teneur en eau en valeurs arbitraires).

(*) Séance du 22 juin 1959.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les cytochromes des spermatozoïdes de Taureau.* Note (*) de M. **Pierre-H. Gonse**, présentée par M. René Fabre.

Les cytochromes et flavoprotéines ont été étudiés par spectroscopie. Les cytochromes a, a_3, c, c_1 et b ont été mis en évidence, leurs concentrations calculées ainsi que leur nombre de transferts d'électrons par seconde. Un cytochrome réduit par l'hydrosulfite, appelé b_d est défini par une bande d'absorption α située à 561,5 mμ à la température de l'azote liquide.

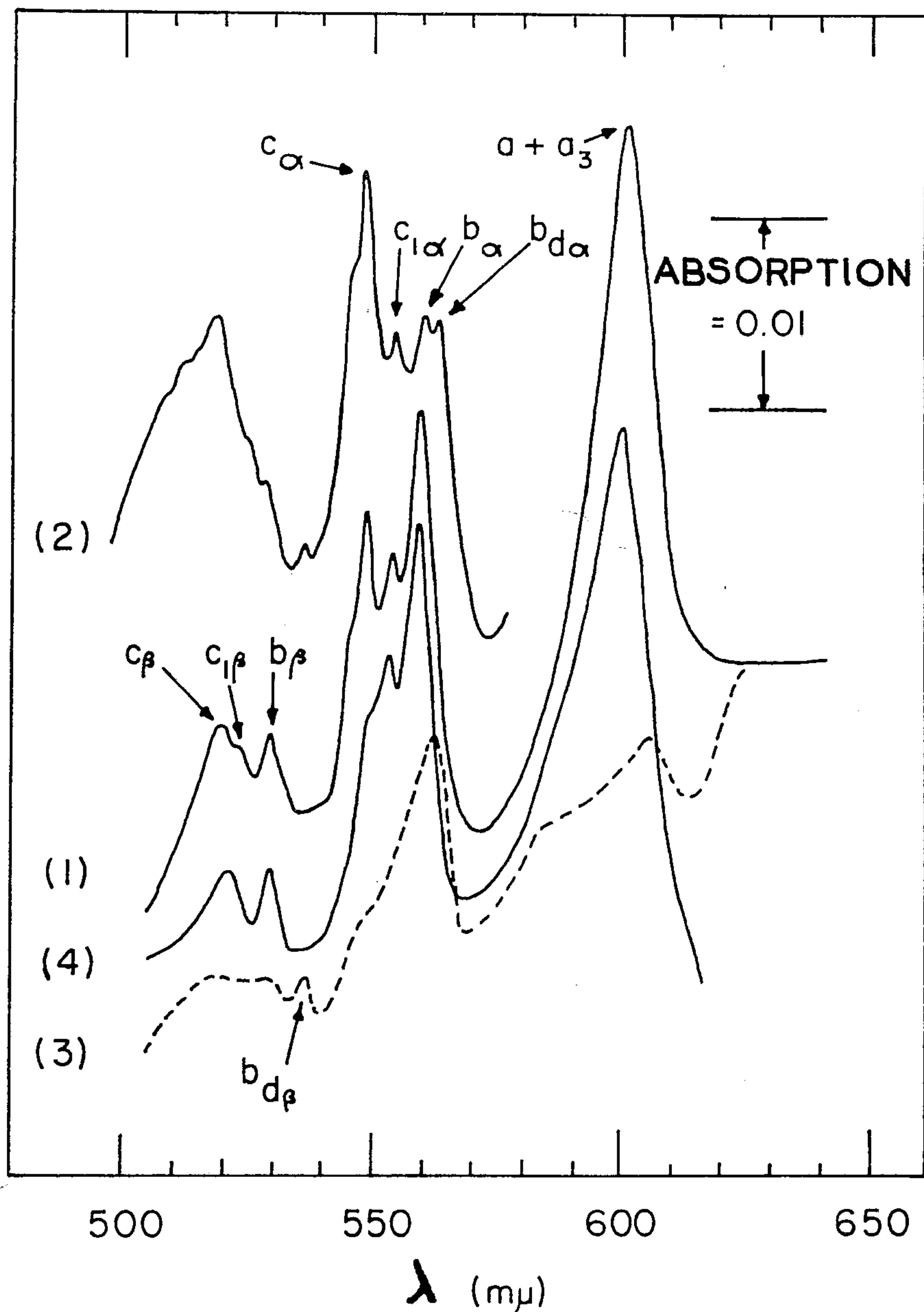
Les cytochromes des spermatozoïdes de taureau ont été observés par Mann [1] qui a constaté leur oxydation et réduction réversibles et la présence d'une forte proportion de cytochrome-oxydase. Les techniques utilisées ici ont permis d'obtenir des données quantitatives. Les mesures ont été effectuées avec des spectrophotomètres enregistreurs à faisceau divisé [2] à la température ordinaire (25° C) ou à celle de l'azote liquide. La respiration a été mesurée par polarographie. Les spermatozoïdes sont lavés et mis en suspension dans une solution de Ringer-phosphate, sans calcium, tamponnée à pH 7,2, à des concentrations de 5 à 10.10^8 cellules/ml. Leur motilité est maintenue dans ces conditions si du glucose est ajouté. Le lactate (20 mM) est rapidement oxydé par ces préparations, augmentant la respiration jusqu'à 20 fois.

A la température de l'azote liquide, on observe des bandes d'absorption α à 601, 561,5, 559, 553,5 et 548 mμ, des bandes β à 536, 529, 523 et 518 mμ, les bandes γ peu définies sont à 445, 428 et 420 mμ. A 25° C, les bandes d'absorption α se localisent à 603, 560, 559, 553 et 550 mμ, les bandes γ à 440, 426, 420 et 415 mμ suivant divers traitements. Par comparaison avec les résultats obtenus sur des tissus de Mammifères, ces bandes indiquent la présence des cytochromes a et a_3, c, c_1 et b. On observe, en outre, un cytochrome réduit par l'hydrosulfite appelé ici b_d (bande α à basse température : 561,5 mμ; bande β très caractéristique : 536 mμ; à 25° C : bande α à 560 mμ et γ à 420 mμ). En présence d'oxyde de carbone, le complexe a_3 — CO est décelé par des bandes d'absorption à 581 et 419 mμ à 25° C. On constate ainsi que les cytochromes a et a_3 sont à concentrations égales. Utilisant les coefficients d'extinction moléculaire et la méthode de Chance [3], on calcule les proportions relatives suivantes, la concentration en cytochrome a étant prise égale à l'unité : cytochrome a_3 : 1,1 ; $c + c_1$: 0,6; b : 0,4; flavoprotéines : 3,0; cytochrome b_d : 0,2 (moyennes de huit expériences). Les concentrations en valeur absolue ont été déterminées d'après cinq préparations où le nombre de cellules était connu avec précision; la valeur obtenue pour le cytochrome a est de 0,16 mμ Moles/10^8 cellules. Les cytochromes c et c_1 sont environ à concentrations égales. La chaîne respiratoire des spermatozoïdes de taureau aurait donc la composition suivante : pour trois unités de cytochrome a et a_3, une unité de c, c_1 et b.

Le cytochrome b_d a été trouvé régulièrement, à des concentrations très voisines, dans des échantillons de spermatozoïdes mobiles et provenant de trois animaux différents. C'est donc un produit normal plutôt qu'un

artefact de préparation. Sa participation dans le métabolisme des cytochromes est à envisager.

En conditions aérobiques, en présence de lactate, une réduction partielle des cytochromes *b* et *c* (50 et 40 %) et, faiblement, de *a* et a_3 (2 %) est



Spectres à la température de l'azote liquide dans le mélange glycérol-Ringer vol. pour vol. (1) et (4), réduction par l'anaérobiose; (4), après extraction prolongée par le Ringer; (2), réduction par l'hydrosulfite; (3), spectre de différence entre préparation réduite par l'hydrosulfite et préparation réduite par l'anaérobiose.

observée. Cet état stationnaire persiste 3 à 5 mn dans nos conditions expérimentales avant le passage à l'anaérobiose. Au cours de l'état station-

naire, la consommation d'oxygène est de l'ordre de 4 à 8 μl/h/10^8 cellules (ZO_2), le nombre de transfert d'électrons par seconde est alors en moyenne 2 s^{-1}. Cette valeur atteindrait 10 s^{-1} en tenant compte des valeurs de ZO_2 de près de 30 obtenues par des méthodes manométriques [4].

En présence d'azoture de sodium (10 mM) et de lactate, en conditions aérobiques, les cytochromes *a* et a_3 sont réduits à 30 % mais le cytochrome *b* est oxydé. A cette concentration, NaN_3 n'inhibe ni la respiration endogène ni l'oxydation du lactate, mais seulement l'extra-respiration due à l'addition de dinitrophénol (optimum : 0,1 mM). Ces résultats seront l'objet de publications détaillées.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) T. MANN, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 451.

(2) B. CHANCE, *Science*, 120, 1954, p. 767.

(3) B. CHANCE, in *The Mechanism of Enzyme Action*, John Hopkins Press, Baltimore, 1954.

(4) D. R. MELROSE et C. TERNER, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 296.

(*Johnson Foundation, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. U.S.A.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicités comparées du chromate et du molybdate de sodium pour le Chien après administration par voie intraveineuse.* Note de MM. **Fernand Caujolle, Jean Claude Godfrain,** Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

Le chromate de sodium administré par voie intraveineuse au Chien chloralosé est sensiblement dix fois plus toxique que le molybdate de sodium.

La perfusion, régulière et continue, dans le bout central de la saphène du Chien chloralosé de solutions aqueuses de chromate et molybdate de sodium a été réalisée à une vitesse destinée à provoquer la mort en 60 ± 20 mn. Les sels éprouvés étaient dissous dans du sérum physiologique à raison de 100 mM pour 100 ml.

Chromate de sodium. — La toxicité du chromate de sodium et de potassium par voie intraveineuse a été étudiée par Eichler ([4]) et celle du bichromate par Brard ([1]), mais dans des conditions techniques différentes de celles que nous avons adoptées.

Nos résultats ont été d'une grande homogénéité. Après essais préliminaires, douze épreuves ont eu une durée de 60 ± 30 mn et sept d'entre elles de 60 ± 10 mn; la dose mortelle, déterminée en ne retenant que ces sept derniers essais, est de 1,45 mM/kg, la dose perfusée par minute et kilogramme d'animal étant de 0,020 (± 0,005) mM.

Molybdate de sodium. — Par voie intraveineuse, le molybdate d'ammonium a été éprouvé sur le Chien par Gmelin ([5]) et le molybdate de sodium par Lampe et Klose ([6]); ces derniers auteurs indiquent que la dose mortelle est de l'ordre de 1,0 mM/kg, ils se trouvent en contradiction formelle avec les observations de Roche ([7]) et de l'un d'entre nous ([2]).

TABLEAU I.

Chromate de sodium			Molybdate de sodium		
N° du chien.	Dose perfusée (mM/kg).	Durée de l'épreuve (mn).	N° du chien.	Dose perfusée (mM/kg).	Durée de l'épreuve (mn).
476..........	1,455	39	389..........	10,59	102
477..........	1,20	60	393..........	11,75	56
478..........	1,40	70	395..........	8,46	100
479..........	1,44	53	400..........	11,25	52
481..........	2,00	66	444..........	19,53	111
482..........	1,55	67	451..........	14,63	50
484..........	1,75	90	454..........	24,12	59
485..........	1,43	46	455..........	8,00	40
487..........	1,15	60	456..........	13,58	66
488..........	1,50	78	457..........	25,16	80
489..........	1,40	67	458..........	16,27	72
491..........	1,12	43	459..........	22,70	94

Les essais ont donné des résultats moins bien groupés que ceux obtenus avec le chromate de sodium. Huit épreuves ayant déterminé la mort en 60 ± 20 mn ont fait apparaître une dose mortelle de l'ordre de 15,59 mM/kg, la dose perfusée par minute et kilogramme d'animal étant de 0,30 (± 0,10) mM. La quasi-totalité des essais que nous avons éliminés du calcul du résultat final, parce que leur durée avait été supérieure à 80 mn, indiquait une tolérance nettement plus élevée; deux cas de tolérance très élevée (≠ 30 mM/kg) ont été observés.

Le tableau I ci-dessus réunit les données sur lesquelles se fondent nos déterminations.

Conclusions. — Le chromate de sodium administré par voie intraveineuse au Chien chloralosé est sensiblement dix fois plus toxique que le molybdate de sodium. Ces résultats sont parallèles à ceux précédemment indiqués pour les mêmes substances à l'égard du Rat et de la Souris ([3]).

(1) BRARD, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1934.
(2) CAUJOLLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 19, 1937, p. 828.
(3) CAUJOLLE et coll., *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2667.
(4) EICHLER, *Helfter Handb. exper. Pharmakol.*, 3, 1935, p. 1520.
(5) GMELIN, *Helfter Handb. exper. Pharmakol.*, 3, 1935, p. 2231.
(6) LAMPE et KLOSE, *Helfter Handb. exper. Pharmakol.*, 3, 1935, p. 2231.
(7) ROCHE, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Toulouse, 1935.

(*Laboratoire de Pharmacie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National de la Chimie, la délégation française à la XXe Conférence de l'**Union Internationale de Chimie pure et appliquée**, qui aura lieu à Munich, du 26 août au 6 septembre 1959, sera composée ainsi qu'il suit :

MM. **René Fabre**, Chef de la Délégation, **Georges Chaudron**, **Jean Lecomte**, Membres de l'Académie; MM. **Jacques Bénard**, **Paul Boulanger**, **Jean Givaudon**, **Maurice Letort**, **René Pâris**, **René Truhaut**.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

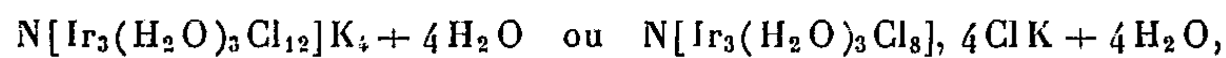
ERRATA.

—

Comptes rendus du 11 mai 1959.)

Note présentée le 4 mai 1959, de M. *Marcel Delépine*, Sur la structure des iridodisulfates :

Page 2684, 7e ligne, *au lieu de*



$$N[Ir_3(H_2O)_3Cl_{12}]K_4 + 4H_2O \quad ou \quad N[Ir_3(H_2O)_3Cl_8],\ 4ClK + 4H_2O,$$

lire



$$N[Ir_3(H_2O)_3Cl_{12}]K_4 + 4ClK + H_2O \quad ou \quad N[Ir_3(H_2O)_3Cl_8,\ 8ClK + H_2O.$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1959.

(*Suite et fin.*)

Ciba foundation symposium on the regulation of Cell metabolism, by G. E. W. WOLSTENHOHNE, CECILIA M. O'CONNOR. London, Churchill Ltd, 1959, 1 vol. 21 cm.

La dynamique relativiste et ses applications, par HENRI ARZELIÈS. Fasc. II. *Problèmes de mouvement en dynamique du point faiblement accéléré*, avec la collaboration de R. MENDEZ. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25,5 cm.

Exercices de mécanique pour les classes de préparation aux grandes écoles, par MICHEL CAZIN, in *Traité de physique théorique et de physique mathématique*, fasc. X. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Cours de cristallographie. Livre II. *Cristallographie physico-chimique*, par R. GAY. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 25 cm.

Pierre Jolibois 1884-1954, par ANDRÉ BOULLÉ. Préface de GEORGES CHAUDRON. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1959, Paris; 1 fasc. 27 cm.

Eugène Melchior Péligot découvre l'uranium métallique, par E. A. EVIEUX, in *Chimie et industrie*, vol. 81, nº 2, 1959; 1 tirage à part 27 cm.

Madagascar et Dépendances. Inspection générale des eaux et forêts. *Essai d'introduction à l'étude de la flore forestière de Madagascar*, par RENÉ CAPURON. Tananarive, 1957; 1 fasc. multicopié 31 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Extraits de *Annalen der Physik*, Bd 1, Heft 4-5, 1958 : *Äquivalenztheoreme bei der Wellenabsorption im Plasma*, von K. RAWER, K. SUCHY. Bd 2, Heft 5-6, 1958 : *Statistische Herleitung der Dispersionsformel eines Lorentz-Plasmas endlicher Temperatur*, von K. RAWER, K. SUCHY; 2 fasc. 23 cm.

Proteins in foods, by S. KUPPUSWAMY, M. SRINIVASAN, V. SUBRAHMANYAN. New Dehli, Indian Council of medical Research, 1958; 1 vol. 24 5 cm.

Extraits de *Journal of geoghysical research*, vol. 64, nº 1, 1959 : *The impact of the ice age on the present form of the geoid*, by IRENE FISCHER. *A tentative world datum from geoidal heights based on the hough ellipsoid and the columbus geoid*, by IRENE FISCHER. Washington, U. S. Army Map Service; 2 fasc. 24,5 cm.

Discussion of a paper by B. Bresler and K. S. Pister : *Strength of concrete under combined Stresses*, by C. J. BERNHARDT, MICHAEL CHI, ANDRÉ COÜARD, K. W. JOHANSEN, in *ACI journal*, vol. 30, nº 3, 1958; 1 tirage à part 22,5 cm.

Combustibles nucleares para reactores de generacion de energia de Baja potencia, por GERMAN E. VILLAR, in *Revista de Ingenieria*, nº 606, 1958. Montevideo, Instituto de tecnologia y quimica de la Facultad de ingenieria y agrimensura, 1958; 1 fasc. 28 cm.

Cyclotron acceleration of Heavy ions and their use in some nuclear investigations, by HUGO ATTERLING. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Royaume du Maroc. Institut scientifique chérifien. *Données nouvelles sur la température de l'air au Maroc.* Première partie. *Températures maxima et minima*, par J. Debrach, J. Dusset, M. Michel.

Extrait des *Annales du Service de physique du globe et de météorologie.* Tome XVIII, 1958; 1 fasc. 28 cm.

Studies of selection bias in applied statistics, by Gunnar Eklund. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 vol. 23 cm.

Académie des sciences d'Azerbaïdjian. *Outchenie o retsirkouliatsionnytch protsessakh v khimitcheskoï tekhnologii* (The science of the recycle process in chemical engineering), by Mourtouza Fatoullaevitch Nagiev. Moscou, Éditions de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1958; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Les moustiques de l'Afrique du Nord et du bassin méditerranéen. Les genres Culex, Uranotaenia Theobaldia, Orthopodomyia et Mansonia, par G. Senevet, Andarelli. Préface d'Edmond Sergent. Alger, Imprimerie Minerva, 1959; 1 vol. 25 cm.

Le système du monde. Tomes IX et X, par Pierre Duhem. Paris, Hermann, 1958; 2 vol. 25,5 cm.

Die Rostpilze Mitteleuropas, von Ernst Gäumann, Bern, Büchler and C°, 1959; 1 vol. 25,5 cm.

Candidatures de Pasteur à l'Académie des sciences, par Denise Wrotnowska, in Revue *Histoire de la Médecine*, numéro spécial 1958; 1 fasc. 23,5 cm.

Spettrografia ultrarossa applicata alla chimica organica 1942-1953, par Maria Freri. Milano, Carlo Manfredi editore, 1956; 1 vol. 24 cm.

Pappus d'Alexandrie. *La collection mathématique.* Œuvre traduite pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes par Paul Ver Eecke. Tomes I et II. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard 1933; 2 vol. 28 cm.

Les sphériques de Théodose de Tripoli. Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une introduction par Paul Ver Eecke. Nouveau tirage, Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 28 cm.

Diophante d'Alexandrie. *Les six livres arithmétiques et le livre des nombres polygones.* Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes, par Paul Ver Eecke. Nouveau tirage. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 28 cm.

Léonard de Pise. *Le livre des nombres carrés*, traduit pour la première fois du latin médiéval en français avec une introduction et des notes, par Paul Ver Eecke. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1952; 1 vol. 28 cm.

Collection de travaux de l'Académie internationale d'Histoire des sciences, n° 1. Proclus de Lycie. *Les commentaires sur le premier livre des éléments d'Euclide*, traduits pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes, par Paul Ver Eecke. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1948; 1 vol. 28 cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1958.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre du plus grand nombre des périodiques est :

— pour la France et l'Union Française, celle du *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises*, par H. F. RAUX (1), suivie de celle, entre parenthèses, de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (2), qui donne l'indication des bibliothèques où se trouve le périodique;

— pour l'étranger, celle de l'*Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours* (*I.P.P.E.C.*) : *Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1955 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Académie internationale d'histoire des sciences : *Collection de travaux.*
— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris), 14 130, (U 26).
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris), 11 807.
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris), 47 040.
— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique : *Les Annales* (Lausanne).
— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès), 19 895.
— Communautés européennes : *Journal officiel des Communautés européennes* (Luxembourg), J 803.
— Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international* (Paris).
— Conseil international des Unions scientifiques : *Quarterly Bulletin* (London); *The Year book of the International Council of scientific Unions* (London), Y 57.
— Id. Special Committee on antarctic research : *Circulaire.*

---

(1) Paris, Édition de la documentation française, 1958.
(2) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).
(3) Direction des Bibliothèques de France, Bibliothèque Nationale, 1956.

— Institut international de statistique, 31e session : **Bulletin d'information** (Bruxelles).
— International lunar Society : *Journal* (*Revista de la Sociedad Lunar International*).
— International mathematical Union : *Report of the executive Committee to the National adhering Organizations* (Zurich).
— Organisation des Nations unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (U.N.E.S.C.O.) : *Liste alphabétique des publications* et *Supplément* (Paris).
— Id. Centre de coopération scientifique pour le Moyen Orient : *Survey of scientific Institutions of Egypt* (*Institutions scientifiques d'Égypte*) (Cairo).
— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) (Genève) : *Rapport annuel.*
— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Revue* (*Orientations internationales*), 36 365.
— Union astronomique internationale : *Circular* (Leyde); *Quarterly bulletin on solar activity* (Zurich), Q 22.
— Union des Associations internationales : *Associations internationales* (*La revue des organisations et réunions internationales*) (Bruxelles).
— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U. G. G. I.* (Paris); *Comptes rendus de l'Assemblée générale.*
— Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 1950.
— Id. Association internationale de météorologie et de physique de l'atmosphère : *Report of Proceedings* (London); *Statuts.*
— Union internationale de physique pure et appliquée : *Circulaire d'information* (Paris); *Report of the ninth general assembly* (*Procès verbal de la 9e assemblée générale*).
— Union internationale des sciences biologiques : *Publication* (*série B*).
— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris), 46 805.
— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Assemblée générale : Circulaire d'information* (Athènes); *Bulletin* (Bruxelles), U 89; *Note; Procès verbaux* (Bruxelles).
— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris), A 194.
— *Atom Industry* (Londres et New York).
— *L'Enseignement mathématique* (Genève), E 430.

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue*, 13 255.
AUTUN. — Société d'histoire naturelle : *L'Eduen*, 14 485.
AUXERRE. — Société des sciences historiques et naturelles de l'Yonne : *Bulletin* (B 1 558).
BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Bulletin* (*Vie et Milieu*).

Besançon. — Université : *Annales scientifiques* (*Botanique*, *Chimie*, *Climatologie comtoise et jurassienne*, *Géologie*, *Mécanique et physique théorique*, *Médecine*, *Zoologie et Physiologie*), 13 945.

— Id. Observatoire : *Annales*, (A 882[A]).

— *Annales françaises de chronométrie*, 14 090, (A 1096).

Biarritz. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin*, 13 967.

Cherbourg. — Société nationale des sciences naturelles et mathématiques : *Mémoires*, 14 015, (M 521).

Clermont-Ferrand. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, (O 94).

Dax. — Société de Borda : *Bulletin*, (B 1418).

Douai. — *Encyclopédie vétérinaire périodique*, 17 720.

Grenoble. — Université : *Annales de l'Institut Fourier*, 14 235.

— Id. Faculté des sciences : *Travaux du laboratoire de géologie*, 14 615.

Le Mans. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin* (*Mémoires*), 47 475, (B 1735).

Lille. — Laboratoire d'astronomie : *Contributions*.

Marseille. — Faculté des sciences : *Annales*, 13 935, (A 310).

— Muséum d'histoire naturelle : *Bulletin*, 14 465, (B 2 013).

Meudon. — Observatoire de Paris. Section d'astrophysique : *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire et Catalogue des filaments de la couche supérieure*.

Montpellier. — Institut botanique de l'Université. Service de la Carte des Groupements végétaux : *Bulletin du service de la carte phytogéographique*. (*Série B. Carte des Groupements végétaux au* 20 000[e]).

— Laboratoire de Cardiologie et de la Clinique médicale : *Annales*.

Mulhouse, — Société industrielle : *Bulletin*, 20 930, (B 1634).

Nancy. — Académie de Stanislas : *Mémoires*, 47 775, (M 558).

— École nationale des eaux et forêts et Station de recherches et expériences : *Annales*, (A 854[1]).

Paris. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 19 050, (B 1861).

— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*, 16 365.

— Académie des sciences : *Annuaire*, (I 235); *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 13 980, (C 758); *Notices et discours*.

— Académie nationale de médecine : *Bulletin*, 15 050, (B 894).

— Association amicale des anciens élèves de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris : *Annuaire*, (A 2 375).

— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, (A 1280).

— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], (A 2 386).

— Association amicale des élèves de l'École nationale supérieure des Mines : *Annuaire*, (A 1281).

— Association amicale des Ingénieurs, anciens élèves de l'École Nationale des Ponts et Chaussées de France : *Annuaire*, (A 2 377[1]).

— Association des Amis des Musées de la Marine : *Neptunia*, 47 195; *Triton*, 47 130.

— Association des anciens élèves de l'École nationale supérieure de chimie : *Annuaire*.

— Association des ingénieurs en anticorrosion : *Bulletin d'information*.

— Association française de calcul : **Chiffres.**
— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*
— Association française pour l'étude des eaux : *Bulletin mensuel d'information.*
— Association générale des syndicats pharmaceutiques : *Annuaire général de la pharmacie française.*
— Bureau des Longitudes : *Annuaire,* (A 1370); *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs,* (C 921); *Éphémérides nautiques,* (C 921).
— Bureau d'études géologiques et minières : *La chronique des mines d'outre-mer et de la recherche minière,* 14 600, (C 378[a]).
— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire.*
— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire.*
— Centre d'études et recherches psychotechniques : *Bulletin.*
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages,* 22 340.
— Centre d'information des ingénieurs professionnels : *Technique appliquée,* 20 305.
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel,* 22 420.
— Centre national de la recherche scientifique. Centre de documentation : *Bulletin signalétique,* 13 970-71.
— Centre national de liaison des Ingénieurs, Techniciens, Industriels et Chercheurs : *Centr'In-Tech Information.*
— Collège de France : *Annuaire,* (A 1499).
— Comité des travaux historiques et scientifiques : **Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements.**
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité,* 22 245, (L 183).
— Comité national français de géodésie et géophysique : *Comptes rendus.*
— Compagnie des lampes : *Mazda contact,* 27 375.
— Conseil supérieur de la Recherche scientifique et du Progrès technique : *Rapport annuel.*
— Conservatoire national des arts et métiers : *Cours.*
— École normale supérieure : *Annales scientifiques,* 13 940, (A 1120).
— Expéditions polaires françaises : **Bulletin d'information.**
— Institut d'astrophysique : *Contributions.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales et Bulletin analytique,* 23 495.
— Institut Henri Poincaré : *Annales,* (A 870[a]).
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* [Série A : *Annales agronomiques,* 14 690, (A 809); Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*; 14692; Série C : *Annales des épiphyties,* 18 950, (A 1090); Série D : *Annales de zootechnie,* 14 785; Série E : *Annales de technologie agricole,* 18 955].
— Institut national de la Statistique et des Études économiques : *Annuaire statistique de la France.*
— Institut océanographique : *Annales,* (A 873).
— Institut Pasteur : *Annales,* 15 470, (A 874).
— Institut scientifique et technique des pêches maritimes : *Revue des travaux,* 14 903.

— Institut universitaire Roumain Charles Ier : *Bulletin scientifique roumain.*
— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, 16 755.
— Marine nationale : *Annuaire de la Marine* (*Active, Réserve*), (A 1355).
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de la Défense nationale : *Mémorial de l'Artillerie française*, 29 915, (M 677 *bis*); *Revue du Corps de santé militaire.*
— Ministère de la France d'Outre-Mer : **Terres australes et antarctiques françaises (T. A. A. F.).**
— Id. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts. Office de la Recherche scientifique et technique outre-mer : *L'Agronomie tropicale*, 18 935; *Annales du centre de recherches agronomiques de Bambey au Sénégal*; *Café, Cacaco, Thé*, 19 028; *Riz et Riziculture*, 19 160.
— Id. Id. Commission scientifique du Logone et du Tchad : [*Publications*].
— Ministère de l'Air : *Publications scientifiques et techniques*, (P 879A).
— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale*, 11 750, 11 962; *l'Éducation nationale*, 11 890; *Informations statistiques.*
— Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des affaires culturelles et techniques : *Informations scientifiques.*
— Id. Bureau des Missions : *Calendrier des réunions et congrès internationaux prévus.*
— Ministère des Finances : *Statistiques et études financières.*
— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques.*
— Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires* (Série A : *Zoologie*), (M 576A).
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, 14 105, (B 854).
— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques; Publications; La Recherche aéronautique*, 29 505.
— Palais de la Découverte : *Conférences.*
— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel.*
— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel* : *Moisson de l'esprit*, 27 425.
— Service historique de la marine : *La revue maritime*, 29 400, (R 1025).
— Service hydrographique de la marine : *Annuaire des Marées; Avis aux navigateurs*, (A 2647); *Cartes; Feux et signaux de brume; Instructions nautiques*; *Radiosignaux; Table des hauteurs d'eau pour les côtes françaises de la Manche et de l'Atlantique.*
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Bulletin d'information*, 48 250.
— Société amicale de secours des anciens élèves et Société des amis de l'École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves de l'École polytechnique.*
— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, 14 100, (A 2471).
— Société chimique de France : *Bulletin*, 14 275, (S 413).
— Société de biologie et de ses fililales : *Comptes rendus des séances*, 14 665, (C 675).
— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, 14 300, (C 342); *Génie chimique*, 22 805.
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, 14 345, (J 368).
— Société de géographie : *Annales de géographie*, 48 170, (A 837).

— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'Industrie nationale (Comptes rendus et conférences)*, 20 680.
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, 15 680, (B 1488).
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Annuaire* (A 1400); *Arts et métiers*, 20 000, (B 2 506).
— Société des ingénieurs civils de France : *Annuaire*, (A 1403); *Bulletin*, 20, 292 (B 1537); *Mémoires*, 20 293, (M 583).
— Société française de métallurgie : *Journées d'automne*.
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin*.
— Société française de physique : *Annuaire*, (A 1408).
— Société française des électriciens : *Bulletin*, 22 098, (B 1644).
— Société géologique de France : *Bulletin*, 14 570, (B 1619); *Compte rendu sommaire des séances*, 14 610, (C 767); *Mémoires*, (M 535).
— Société mathématique de France : *Bulletin*, 14 120, (B 1658);
— Société zoologique de France : *Liste des Membres*.
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Responsables*, 9 355, (E 18).
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— Université : *Livret de l'étudiant*, (A 92).
— *L'âge nucléaire*, 14 220.
— *Agriculture pratique (L')*, 17940, (A 299).
— *Annales de chimie*, 14 230, (A 832).
— *Annales de physique*, 14 240, (A 832).
— *Annales des ponts et chaussées*, 28 205, (A 1473).
— *Anthropologie (L')*, 14 630, (M 129).
— *Arts et métiers*. — Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, 14 125, (B 1843).
— *Corrosion et anti-corrosion*, 22 330.
— **La Forêt privée.**
— *France actuelle*.
— *Ingénieurs et techniciens*, 20 205.
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 14 170, (J 467).
— *Mémorial des sciences mathématiques*, (M 683[1]).
— *Mémorial des sciences physiques*, (M 683[2]).
— *Nature (La)*, 14 020, (N 52).
— *Progrès médical (Le)*, 15 285, (P 684).
— *Revue de l'Enseignement supérieur*, 13 250.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, 14 040, (R 1362).
— *Tables de constantes et données numériques*, (T 18).
— *Technique moderne (La)*, 20 310, (T 50).
— *La vie des bêtes*.

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute Normandie*, 47 955.

STRASBOURG. — Université. Faculté des sciences : *Annales de l'Institut de physique du globe*.

— Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, 14 585, (A 63).

Toulon. — Académie du Var : *Bulletin*, 47 410, (B 2 526).

Toulouse. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires*, (H 74).

— Observatoire astronomique et météorologique : *Annales*, 14 080, (A 891).

Troyes. — Société académique d'agriculture, des sciences, arts et belles-lettres du département de l'Aube : *Procès-verbaux des séances*, 47 880.

Albanie.

Tirana. — Université : *Buletin i Universitetit shtetëror të Tiranës* (*Seria shkencat natyrore; Seria shkencat shoqerore*).

Allemagne.

Aachen. — Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule. Geodätische Institut : *Veröffentlichung*.

Berlin. — Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften : *Sitzungsberichte*, D 168 .

— Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Abhandlungen* (*Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik*), A 58-60; *Sitzungsberichte* (*Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik*), S 597.

— Id. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten*, M 245; *Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete*, Z 230.

Berlin-Dahlem. — Botanische Garten und Museum : *Willdenowia* (*Mitteilungen*), W 223.

Berlin-Treptow. — Archenhold-Sternwarte : *Mitteilungen*.

Bonn. — Naturhistorische Verein der Rheinlande und Westfalen : *Decheniana*, D 89.

Frankfurt/Main. — Cooperative Society for Geodesy and Cartography : *Review of Geodetic and Mapping Possibilities*.

— Institut für angewandte Geodäsie : *Mitteilungen* (*Abt. II des Deutschen Geodätischen Forschungsinstituts*), M 1012, 1013; *Nachrichten aus dem Karten-und Vermessungswesen* (*Reihe I : Deutsche Beiträge und Informationen*).

Göttingen. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten*, N 22-23.

Halle/Saale. — Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*), W 279.

Hannover. — Geologische Landesanstalt der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch*, B 173; *Geologisches Jahrbuch*, G 200.

— Technische Hochschule : *Dissertationen; Jahrbuch*.

Heidelberg. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht*, A 2 331.

— Deutsche physikalische Gesellschaften : *Physikertagung*.

Heidelberg-Königstuhl. — Landessternwarte : *Mitteilungen*.

IÉNA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe*), W 272.

KÖLN. — Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, A 1753; *Folge* (*Naturwissenschaften*); *Wissenschaftliche Abhandlungen.*

LEIPZIG. — Gesellschaft zur Verbreitung wissenschaftlicher Kenntnisse : *Schriftenreihe* (*Reihe A : Naturwissenschaften*).

— Karl-Marx-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe*), W 277.

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse*, A 71.

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Jahrbuch.*

— Id. Deutsche geodätische Kommission : *Sonderheft der Zeitschrift für Vermessungswesen;* [*Veröffentlichung*] (*Reihe A : Höhere Geodäsie; Reihe B : Angewandte Geodäsie; Reihe D : Tafelwerke*), D 189-190.

— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, A 55; *Sitzungsberichte*, S 604.

NEUSTADT (SCHWARZWALD). — Institut für Hirnforschung und algemeine Biologie : *Journal für Hirnforschung*, J 290.

OFFENBACH A/MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas*, G 458; *Monatlicher Witterungsbericht*, M 1101.

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen.*

— Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Geomagnetische Institut Potsdam : *Abhandlungen; Jahrbuch des Adolf-Schmidt Observatoriums für Erdmagnetismus in Niemegk mit wissenschaftlichen Mitteilungen.*

Autriche.

UNTER TULLNERBACH BEI WIEN. — *Wissen im Werden. Naturwissenschaftliche Blätter.*

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, D 313.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, O 314; *Monatshefte für Chemie*, M 1107; *Sitzungsberichte*, O 315-316.

— *Wissenschaft ohne Dogma.*

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, A 139; *Mémoires*, A 146 et 147.

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 1433.

— Académie royale des sciences coloniales : *Bulletin des séances; Mémoires* (*Classe des sciences naturelles et médicales*, A 154; *Classe des sciences techniques*, A 155).

— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert; du Parc national de la Garamba; de l'Upemba.*

— Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Rapport annuel*, I 529.

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, I 531 ; *Mémoires*, I 532.

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1644 ; *Flore générale de Belgique.*

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin*, B 1538 ; *Mémoires.*

— Société royale zoologique : *Annales*, A 1235.

GAND. — Rijksuniversiteit te Gent : *Algemeen Programma der Leergangen*, U 306 ; *Plechtige opening der Leergangen*, E 307.

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 1913.

LIÈGE. — Observatoire Royal de Belgique. Institut d'astrophysique de l'Université de Liège : *Atlas on nitrous oxyde....*

— Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin*; *Compte rendu de la Session extraordinaire*), S 754 ; *Mémoires*, M 472 et S 754.

— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1578 ; *Mémoires*, M 477-478.

— *Archives de biologie*, A 1895.

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1237 ; *Revue des questions scientifiques*, R 1063.

MONS. — *Mathesis*, M 249.

TERVUREN. — Musée royal du Congo belge : *Rapports annuels... de la Section de géologie, de minéralogie et de paléontologie.*

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions*, I 534 ; *Publications* (Séries A, B), I 539.

— Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 1216 ; *Annuaire*, A 1416 ; *Bulletin astronomique*, B 1389 ; *Communications*, C 1017 ; *Monographies*, O 37.

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Doklady bolgarskoï Akademii nauk*), C 1058 ; *Izvestia na bioulgarskata Akademian an aoukite* (*Otdelenie za fisiko-matematitcheski i teknitcheski nauk*), I 964 ; *Katalog na izdanijata na BAN.*

Chypre.

NICOSIA. — Society of Cyprus Studies : *Koupriakai spooudai.*

Danemark.

AARHUS. — Université : *Aarsberetning; Acta Jutlandica* (*Aarsskrift for Aarhus Universitet*), A 278.

CHARLOTTENLUND. — Danske Meteorologiske Institut : *Publikationer* (*Communications magnétiques*, etc.), P 1210.

KOBENHAVN (COPENHAGUE). — Danish atomic energy commission : *Report on the activities.*

— Danmarks Institut for international udveksling af videnskabelige Publikationer (Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires) : *Dania Polyglotta*, D 40 ; *Impressa publica regni Danici.*

— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, G 119; *Meddelelse*, G 120; *Skrifter* (*Mémoires*), G 121.

— Kommissionen for Videnskabelige Undersogelser i Gronland : *Meddelelser om Grønland*, M 340.

— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser*, K 154; *Biologiske Skrifter*, K 155; *Matematisk-fysiske Meddelelser*, K 159; *Matematisk-fysiske Skrifter*; *Oversigt over Selskabets virksomhad*, K 160.

— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica*, M 232.

Espagne.

Barcelone. — Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 569; *Nomina del personal academico y anuario de la corporation.*

Granada. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto nacional de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*, R 875.

Madrid. — Consejo superior de investigaciones cientificas : *Becarios.*

— Id. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*, E 605.

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematica y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica*, G 7; *Revista matematica hispano-americana*, R 896.

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*, R 654.

— Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*), A 1101.

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*, A 1048.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*, M 714.

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia*, F 95.

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*, G 108.

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*, A 2022.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*, E 604.

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana*, B 437.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada*, R 600.

— Id. *Instituto del hierro y del acero*, I 591.

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista*, R 808.

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion*, I 449.

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural* (*Seccion biologica, geologica*), B 806.

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental*, A 2009.

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia*, E 453; *Graellsia, revista de entomologos españoles*, G 421.

— Instituto geografico catastral. Seccion 2ª. Astronomia : Voir Observatorio astronomico.

— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1672; *Boletin astronomico*, B 733.

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Anuario*, A 1663; *Memorias*, M 566-568; *Revista*, R 715.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (*A : Instituto de fisica*, A 1077; *B : Instituto de quimica*, A 1078).

— Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».

— Universidad : *Anales; Boletin; Discurso* (*Apertura del curso academico...*);*Publicaciones; Revista*, R 732.

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 732.

Valencia. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia*.

Zaragoza. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles*, C 855.

Finlande.

Helsinki. — Astronomical Observatory : [*Publications*].

— Finnische geodätische Institut : *Veröffentlichungen* (*Suomen geodettisen laitoksen Julkaisuja*), S 1384.

— Finnish meteorological Office : **Magnetic results from Normijärvi geophysical Observatory.**

— Geofysiikan Seura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica*, G 207.

— Meruntutkimuslaitoksen (Havsforskinstitutet) (Institute of Marine Research) : *Contribution; Julkaisu* (*Skrift*), M 630.

— Societas geographica fenniæ : *Fennia*, F 162.

— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Acta Societatis scientiarum fennicæ*, A 384; *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och folk*, B 464; *Commentationes biologicæ*, C 905; *Commentationes physico-mathematicæ*, C 907.

— Suomalainen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *F. F. Communications*, F 8; *Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 600; *Toimituksia* (*Annales Academiæ scientiarum fennicæ*), A 1186-1191.

— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veröffentlichungen*, V 137.

— University. Institute of Meteorology (Helsingin Yliopisto. Meteorologian laitos) : *Mitteilungen*, H 147.

Jokioinen. — Meteorological Observatory : *Observations*.

OTANIEMI. — Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique* de *Finlande*, B 1520; *Suomen geologinen Kartta.*

TURKU [ABO]. — Académie : *Acta Academiæ Aboensis* (*Mathematica et Physica*), A 200.

— Université : *Turun Yliopiston Julkaisuja* (*Annales Universitatis Turkuensis*), T 794.

Grande-Bretagne.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions*, C 2001; *Reprints*, C 118.

— Philosophical Society : *Biological Reviews*, B 531; *Proceedings*, P 809.

CRAWLEY. — *Vacuum*, V 11.

EDINBURGH — Royal Physical Society : *Proceedings*, P 886.

— Royal Society : *Proceedings*, (*Section A : Mathematical and physical Sciences*). *Section B : Biology*), P 890-891; *Transactions*, T 583; *Year Book*, Y 59.

HAILSHAM. — Nautical Almanac Office : *The nautical almanac and astronomical ephemeris*, N 73.

— Royal Greenwich Observatory : *Report of the astronomer Royal to the Board of visitors*, R 350.

— Voir CAPE OF GOOD HOPE.

HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, R 1428; *Rothamsted Memoirs on agricultural Science*, R 1430.

HARWELL. — United Kingdom Atomic Energy Authority. Research Group : [*Publications*] (*Unclassified*).

LONDON. — British aluminium Company : *Light metals Bulletin*, L 245.

— Chemical Society : *Journal*, J 573; *Proceedings*, P 811.

— Ciba Foundation : *Colloquia on endocrinology*, C 649; *Report*; *Symposium.*

— Falkland Islands Dependencies Survey : Voir **Iles Falkland.**

— Geological Society : *Proceedings*, P 818; *Quarterly Journal*, Q 39.

— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics abstracts*, P 405; B : *Electrical Engineers Abstracts*, E 279).

— Institution of mechanical Engineers : *The Chartered mechanical Engineer*, C 512; *Proceedings of the automobile division*, P 842; *Proceedings of the Institution of mechanical Engineers*, P 840.

— Linnean Society : *Address list*; *Journal* (*Botany*, *Zoology*), J 674-675; *Proceedings*, P 851.

— Meteorological Office : *Geophysical Memoirs*, G 210; *Monthly Weather Report*, M 1235; *Professional Notes*, M 682; *Report for the year.*

— Mond Nickel Company : *The Nickel bulletin*, N 470; **Revue Inco-Mond.**

— Nautical Almanac Office : Voir HAILSHAM.

— Physical Society : *Proceedings*, P 868 à 870.

— Royal Geographical Society : *Geographical Journal*, G 137.

— Royal Institution of Great Britain : *Proecedings*, P 880; *Records*, R 192.

— Royal Society : *Biographical Memoirs of fellows; Notes and Records*, N 611; *Philosophical Transactions*, P 374-375; *Proceedings* (*Series A : Mathematical and Physical sciences*; *Series B : Biological sciences*), P 892-893; *Year Book*, Y 58.

— Royal Society of Medicine : *Proceedings*, P 804.

— Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 281.
— United Kingdom atomic energy authority : *Annual report*; *Guide to U.K.A.E.A. documents.*
— *Electrical Review*, E 286.
— *Endeavour*, E 375.
— *Nature*, N 206.
— *Platinum Metals Review.*
— *Progress*, P 948.
LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report*, A 1484.
MANCHESTER. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 491.
OXFORD. — *Oxford economic papers*, O 396.
RAINHAM. — *Murex Review*, M 1334.
SANDWICH. — *Petbow Magazine.*
TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Quarterly list of papers published.*
WORMLEY. — National Institute of Oceanography : *Discovery Reports*, D 337.
— National oceanographic Council : *Annual Report*, A 1538.

Hongrie.

BUDAPEST. — Institut de recherches de ressources hydrauliques : *Beszàmolo a vìzgazdálkodási Tudományos Kutató intézet (Compte rendu de l'activité de l'Institut); Vizügyi Közlemények (Revue d'hydraulique)*, V 310.
— Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica*, A 207; *Acta biologica*, A 223; *Acta botanica; Acta chimica*, A 235; *Acta geologica*, A 263; *Acta mathematica*, A 284; *Acta medica*, A 285; *Acta microbiologica*, A 297; *Acta morphologica*, A 300; *Acta physica*, A 346; *Acta physiologica*, A 350; *Acta technica*, A 388; *Acta veterinaria*, A 405; *Acta zoologica; Magyar Tudomány.*
— Polytechnical University : *Periodica polytechnica (Chemical Engineering, Electrical Engineering, Engineering).*
SZEGED. — Mora Ferenc Muzeum : *Evkönyve (Annales).*
— Université. Institut Bolyai : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 401.

Irlande.

DUBLIN. — Royal Irish Academy : *Proceedings*, P 881-884.

Italie.

BOLOGNE. — Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna : *Annuario (Classe di scienze fisiche)*; *Atti (Classe di scienze fisiche : Memorie, Rendiconti).*
— Osservatorio astronomico universitario : *Pubblicazioni*, P 1058.
CATANIA. — Osservatorio astrofisico : *Pubblicazioni.*
CITTA' DEL VATICANO. — Specola astronomica Vaticana : *Comunicazione; Ricerche astronomiche*, R 1204.

— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche*, R 1211.

FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini*, B 1031; *l'Universo*, U 504.

MESSINA. — Societa Peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti*, A 2399.

MILANO. — Associazione Italiana della Stampa Tecnica, Scientifica e Periodica : *Bibliografica farmaceutica*.

— Istituto lombardo di scienze e lettere : *Memorie*, M 588; *Rendiconti* (*Classe di scienze matematiche e naturali*), I 899-900.

— Società italiana di chemioterapia : *Giornale italiano di chemioterapia*, G 288.

— Società lombarda di scienze medico-biologiche : *Atti*, A 2405.

MODENA. — Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*, P 1060.

NAPOLI. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, B 1016.

— Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Annuario; Rendiconti dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche*, R 296.

— Università. Facolta di medicina veterinaria : *Acta medica veterinaria*.

PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 294.

PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 291.

— Istituto botanico e Giardino coloniale di Palermo : *Lavori*, L 92.

PISE. — Università. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, P 1063.

— Id. Istituto di chimica agraria : *Agrochimica*.

— Id. Istituto di fisiologia : *Archives italiennes de biologie*.

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1594; *Atti* (*Memorie, Rendiconti*), A 2384, 85, 86, 89; *Problemi attuali di scienza e di cultura;* (*Quaderni*).

— Comitato nazionale per le ricerche nucleari : *Notiziario*.

— Consiglio nazionale delle Ricerche : *Catalogo delle pubblicazioni; La Ricerca scientifica*, R 1203.

— Istituto superiore di Sanità. *Rendiconti*, I 905.

— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria*, A 1333.

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2378; *Elenco dei soci*...; *Inaugurazione del CLXXIV anno accademico; Memorie*, M 590.

TRIESTE. — Istituto sperimentale talassografico : *Pubblicazioni*.

— Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*, O 305.

VENEZIA. — Centro studi talassografici del Consiglio nazionale delle Ricerche : *Archivio di oceanografia e limnologia*, A 1946.

— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2372.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal de Luxembourg. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, I 505.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Annales*, A 1213; *Bulletin*, B 1474.

Norvège.

Bergen. — Geophysical Commission : *Annual Report.*
— Norske Institutt for kosmisk fysikk : Voir Tromsø.
— Université : *Årbok* (*Medisinsk rekke; Naturvitenskapelig rekke*), U 318; *Årsmelding*, U 320.
Blindern (Oslo). — Université. Matematisk Institut : *Nordisk matematisk Tidskrift*, N 515.
Oslo. — Norske ingeniørforening og den polytekniske forening : *Teknisk Ukeblad*, T 131.
— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica Norvegica*, A 2332; *Geofysiske Publikasjoner*, G 124.
Tromsø. — Norske Institutt for kosmisk fysikk (Nordlysobservatoriet) : *Publikasjoner*, P 1213.

Pays-Bas.

Amsterdam. — Excerpta medica Foundation : *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, E 696; Section XVI : *Cancer*, E 709).
— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Proceedings* (Séries A, *Mathematical Sciences;* B : *Physical Sciences;* C : *Biological and Medical Sciences*), K 179-181; *Verhandelingen*, V 82.
— Stichting Physica (Fondation Physica) : *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 401.
— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor Wiskunde*, N 476; *Wiskundige opgaven met de oplossingen*, W 261.
De Bilt. — Koninklijk Nederlands meteorologische Instituut : *Jaarboek*, K 176; *Jaarboek A honderd en negende Jaargand Meteorologie; Mededelingen en Verhandelingen*, K 177; *Meteorologische en Oceanografische Waarnemingen...*; *Publications; Seismic records at De Bilt; Synoptic and upper air observations in the Netherlands*; *Upper air data.*
Den Helder. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 1916.
Haarlem. — Teylers Tweede Genootschap : *Verhandelingen*, V 84).
Leiden. — Sterrewacht te Leiden : *Annalen*, A 1181.
— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 1025-1026.
'S Gravenhage. — Fondation des Universités néerlandaises pour la Coopération internationale : *Bulletin* (*Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas*).
— Nederlandse centrale organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek. Commissie voor hydrologisch onderzoek TNO (SectionTNO des recherches hydrologiques) : *Verslagen en mededelingen* (*Comptes rendus et communications*).

Pologne.

Krakow [Cracovie]. — Polska Akademija Umiejetnesci (Académie polonaise des sciences et des lettres) : *Rocznik.*

— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego Towarzystwa geologicznego* (*Annales*), R 1391.

Lublin. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales*, A 1281-1289.

Poznan. — Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres) : *Bulletin* (Série B : *Sciences mathématiques et naturelles*), B 1549-1550; *Sprawozdania.*

— Id. Wydzial lekarski : *Prace Komisji medycyny doświadczalnej.*

— Id. Wydzial matematyczno-przyrodniczy : *Prace Komisji biologicznej*, P 634; *Prace Komisji matematyczno-przyrodniczej*, P 640; *Prace Komisji nauk rolniczych i lesnych*, P 641; *Prace monograficzne nad przyroda....*

— Id. Id. Komitet fizjograficzny : *Badania fizjograficzne nad Polska Zachodnia.*

— Uniwersytet im. Adama Mickiewicza : *Spis wyktadow*, U 506.

Torun. — Uniwersytet M. Kopernika : *Sklad Osobowy* (*Annuaire*).

Warszawa. — Centralny Instytut dokumentacji naukowo techniczny (Institut central de documentation technique et scientifique) : *Polish technical abstracts*, O 56.

— Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny (Institut hydrologique et météorologique de Pologne) : *Bulletin du service hydrologique et météorologique* (*Wiadomosci stuzby hydrologicznej i meterologicznej*), W 174; *Gazeta obserwatora P.I.H.M.*; *Prace*, P 650; *Roczniki* (*Annuaire*) (*Fenologiczny; Wyniki pomiarow na lesnych Stacjach meteorologicznych*).

— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences* (*Série des sciences biologiques; série des sciences chimiques, géologiques et géographiques*; *série des sciences mathématiques, astronomiques et physiques*), B 1429-1431; *Directory; Nauka Polska*, N 221; *The Review of the Polish Academy of sciences.*

— Id. Distribution centre for scientific publications : *Quarterly Review of scientific publications* (Séries A, B, C), Q 63.

— Id. Instytut biologii doswiadczalnej im. M. Nenckiego : *Acta biologiae experimentalis*, A 222; *Polskie archiwum hydrobiolqgii.*

— Id. Polskie Towarzystwo fiziologiczne (Litterae Societatis physiologorum polonorum) : *Acta physiologica polonica*, A 353.

— Id. Polskie Towarzystwo matematyczne : *Monografie matematyczne.*

— Id. Wydzial nauk medycznych : *Rozprawy wydzialu nauk medycznych*, P 530.

— Polskie Towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Acta societatis botanicorum poloniae*, A 378.

Wroclaw. — Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences). Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum*, C 826; *Studia mathematica*, S 1276; *Zaslosowania matematyki.*

— Polskie Towarzystwo zoologiczne : *Zoologica poloniae* (*Archivum societatis zoologorum poloniae*), Z 265.

— Polski Zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owadow polski; Polskie pismo entomologiczne (Bulletin entomologique de la Pologne)*, P 538.
— Université : *Reports of the meteorological and climatological Institute and Observatory of the Boleslaw Bierut University in Wroclaw (Prace)*, P 661.
— Wroclawskie Towarzystwo naukowe (Société des sciences et des lettres de Wroclaw) : *Prace*, P 657-658; *Sprawozdania*, S 955.

Portugal.

Coimbra. — Universidade. Observatorio astronomico : *Anais; Efemerides astronómicas*, E 211.
Lisboa. — Academia das ciencias : *Anuario académico.*
— Serviços geológicos de Portugal : *Communicacões*, C 1074; *Mémoires.*
— *Gazeta de matematica*, G 54.
— *Portugaliae mathematica*, P 585.

Roumanie.

Bucuresti. — Academia Republicii populare romîne : *Analele; Buletin stiintific (Seria agronomie, botanica, zoologie; Sectia de biologie şi stiinte agricole; Sectia de geologie şi geografie; Sectia de stiinte matematice şi fizice; Sectia de stiinte medicale)*, A 111-115; *Comunicarile; Fauna Republicii populare romîne; Flora Republicii populare romîne; Monografii de fizica; Monografii de tehnica; Ocrotirea naturii (Buletinul comisiei pentru ocrotirea monumentelor naturii); Probleme de cardiologie; Probleme de reumatologie; Revue de biologie; Revue de chimie; Revue de géologie et de géographie; Revue de mathématiques pures et appliquée; Revue de mécanique appliquée; Revue de métallurgie; Revue de physique; Revue des sciences médicales; Studii şi cercetari de astronomie şi seismologie; Studii şi cercetari de chimie*, A 127.
— Id. Biblioteca : *Repertoriul general al periodicelor stiintifice şi tecnice....*
— Id. Biblioteca de chimie : [**Publications**].
— Id. Biblioteca de geologie şi paleontologie : [*Publications*].
— Id. Biblioteca de zootehnie şi medicina veterinara : [**Publications**].
— Id. Biblioteca matematica : [**Publications**].
— Id. Biblioteca medicala : [*Publications*].
— Id. Biblioteca stiintelor tehnice : [*Publications*].
— Id. Centrul de cercetari metalurgice : *Studii şi cercetari de metalurgie.*
— Id. Comisie de hidrologie, hidrobiologie şi ihtiologie : **Hidrobiologia.**
— Id. Institutul de biochimie : **Studii şi cercetari de biochimie.**
— Id. Institutul de cercetari geografice : *Probleme de geografie.*
— Id. Institutul de endocrinologie Prof. C. I. Parhon : *Probleme de antropologie; Studii şi cercetari de endocrinologie.*
— Id. Institutul de energetica : *Revue d'électrotechnique et d'énergétique; Studii şi cercetari de energetica*, A 128.
— Id. Institutul de fizica atomica şi Institutul de fizica : *Studii şi cercetari de fizica*, A 129.

— Id. Institutul de fiziologie normala și patologica « Dr. D. Danielopolu » : *Studii și cercertari de fiziologie*, A 130.

— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii și cercetari de inframicrobiologie, microbiologie și parazitologie*, A 131.

— Id. Institutul de matematica : *Studii și cercetari matematice*, A 126.

— Id. Institutul de mecanica aplicata « Traian Vuia » : *Revue de mécanique appliquée; Studii și cercetari de mecanica aplicata*, A 132.

— Id. Institutul de neurologie « I. P. Palow » : *Studii și cercetari de neurologie.*

— Id. Institutul de terapeutica : *Probleme de terapeutica.*

— Id. Ministerul sanatatii. Societatea stiintelor medicale : *Comunicari* (*Sectiunea de inframicrobiologie, microbiologie și parazitologie; de medicina interna și chirurgie; de neurologie și endocrinologie*).

— Id. Observatorului din București : *Anuarul.*

— Institutul politehnic : *Buletinul.*

— Societatea de științe matematice și fizice din R. P. R. : *Bulletin mathématique.*

— Université Parhon : *Analele Universitatii « C. I. Parhon »* (*Seria stiintelor naturii*).

Cluj. — Academia Republicii populare romine. Filiala Cluj : *Studii și cercetari de agronomie; de biologie; de chimie; de geologie-geografie; de matematica și fizica; de medicina; Studii și cercetari stiintifice* (Seria I : *Stiinte matematice, fizice, chimice și tehnice;* II. *Stiinte biologica, agricole și medicale*), A 116-117.

Jași. — Id. Filiale Jași : *Studii și cercetari stiintifice*, A 118-119.

— Institutul politehnic din Jași : *Buletinul*, B 1369.

— Université : *Analele științifice ale Universitatii « Al. I. Cuza » din Iași* (I. *Matematica, fizica, chimie*).

Timisoara. — Academia Republicii populare romine. Baza de cercetari stiintifice : *Studii și cercetari stiintifice* (*Seria stiinte agricole; stiinte chimice; stiinte medicale; stiinte tehnice*). A 110

— Institutul agronomic Timisoara : *Anuarul lucrarilor stiintifice.*

Suède.

Djursholm. — Institut Mittag-Leffler : *Acta mathematica*, A 283.

Göteborg. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 470; *Reports of the Swedish Deep-sea expedition* 1947-1948.

Lund. — Université : *Lunds Universitets Arsskrift*, A 397.

Stockholm. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel*, P 760.

— Kungl. Svenska Vetenskapsakademien : *Arkiv for Astronomi; Arkiv för Fysik*, A 2098; *Arkiv för Geofysik*, A 2099; *Arkiv för Kemi*, A 2100; *Arkiv för Matematik*, A 2101; *Arkiv för Mineralogi och Geologi*, A 2102; *Arkiv för Zoologi* A 2104; *Årsbok*, K 251; *Handlingar*, K 253; *Personförteckningar.*

— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), S 1210.

— Sveriges geologiska Undersökning : *Årsberättelse; Avhandlingar och Uppsatser* (Ser. Ca; Ser. C. : *Årsbok*), S 1492; *Karta; Oversiktskartor med Beskrivningar* (Ser. Ba).

Uppsala. — Läkareförening : *Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum Upsaliensis*), A 380.

— Regia Societas Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Årsbok*, K 265.
— Université : *Årsskrift* (*Acta Universitatis Upsaliensis*), U 516; *Inbjudan till de offentliga högtidligheter vid vilka.*
— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande*, M 312.
— Id. Observatoire métérorologique : *Bulletin mensuel*, B 1690.

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 149.
BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 384; *Catalogue des écrits académiques suisses*, J 91.
— Naturforschende Gesellschaft in Bern : *Mitteilungen*, M 982.
— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes*, A 418; *Mémoires*, M 473.
GENÈVE. — Observatoire : *Publications* (Série A), P 1159-1160.
— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, A 1904.
— *Enseignement mathématique* (*L'*). Voir **Publications des Institutions internationales.**
— *Journal de chimie physique.* Voir PARIS : Société de chimie physique.
LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1583; *Mémoires*, M 481.
NEUCHÂTEL. — Université. Séminaire de géométrie : **Publications.**
ZÜRICH. — Eidgenössiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, A 1177.

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Drevársky výskumný ústav (Institut de recherches de production forestière) : *Drevársky výskum. Sborník prác z odborn-výskumu dreva.*
— Slovenska Akademie vied (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biologia; Bratislavské lekárske listy*, B 1143; *Chemiké zvesti*; *Geografický časopis*, G 125; *Geologický sborník*, G 187; *Matematicko-fysikálny časopis*, M 212; *Naša veda; Neoplasma* (*Československa onkologia*); *Pol'nohospodarstvo; Strojno-elektrotechnicky časopis*, S 1235; *Vodohospodarsky Časopis.*
— Id. Observatoire astronomique : *Prace Astronomického Observatoria na Skalnatom Plese.*

BRNO. — Académie tchécoslovaque des sciences : *Práce Brněnské základny Československé Akademie věd* (*Acta academiæ scientiarum čechoslovenicæ basis Brunensis*).
— Université d'agriculture et sylviculture : *Sborník vysoké školy zemědělské a lesnické v Brně* (*Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ*) (Rada *A : Spisy fakulty agronomické à zootechnické.* Rada *B : Spisy fakulty vetérinarni.* Rada *C : Spisy fakulty lesnické.*), S 126-127.
— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica facultatum medicinæ Universitatum Brunensis et Olomucencis*, S 358.
— Id. Faculté des sciences : *Spisy vydavané přirodovědeckou fakultou Masarykovy University* (*Publications*), S 935.

— Vysoka škola veterinarna : *Spisy faculty veterinarni* (*Travaux des hautes études vétérinaires*), S 936.

PRAHA. — Československa Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Almanach; Collection of czechoslovak chemical communications*, C 818; *Czechoslovak Journal of physics*, C 1477; *Czechoslovak mathematical Journal*, C 1478; *Rozpravy* (*Rada matematických a přirodnich věd, Rada společenských věd, Rada technickych věd*), R 1450-1452; *Studia geophysica et geodætica; Vědecká kniha*, V 48.

— Id. Astronomický Ustav : *Bulletin, of the astronomical Institutes of Czechoslovakia*

— Id. Geofysikální Ustav : *Bulletin československých seismických stanic* (*Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*), B 1915; *Geofysikalni Sbornik* (*Travaux géophysiques*); *Práce geofysikélního ustavu československé Akademie věd* (*Travaux*); *Studia geophysica et geodætica; Výsledky geomagnetickych a ionosférických měřeni na observatoři pruhonice u Prahy.*

PRAHA et BRATISLAVA. — Id. Publishing house : *Bulletin.*

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications*, C 1018-1021.

ISTANBUL. — Teknik Üniversitesi : *Bülteni*, I 878.

— Université. Faculté des sciences : (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*, I 881-883.

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ABASTUMANI. — Académie des sciences de Géorgie. Abastumanskaia astrofizit cheskaia Observatoria : *Bioulleten'*, A 40.

ALMA ATA. — Académie des sciences du Kazakhstan. Institut d'astrophysique : *Izvestia astrofizitcheskogo Instituta.*

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaidjan : *Doklady; Izvestia Akademii nauk Azerbaïdjanskoï SSR* (*Seria biologitcheskikh i sel'skokhoziaistvennykh nauk; Seria fiziko-tekhnitcheskikh i khimitcheskikh nauk; Seria geologo-geografitcheskikh nauk*; *Seria obchtchestvennykh nauk*), I 946.

BURAKAN. — Académie arménienne des sciences. Observatoire : *Soobchtchenija Biourakanskoï Observatorii*, S 800; [*Publications*].

EREVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklady*, A 655; *Izvestia* (*Biologitcheskie i sel'skokhoziáistvennye nauki*, I 943; *Khimitcheskie nauki; Obchtchestvennye nauki*, I 944; *Seria fiziko-matematitcheskikh nauk*, I 945; *Seria geologitcheskikh i geografitcheskikh nauk; Seria tekknitcheskikh nauk*).

KAZAN. — Université V. I. Oulianov-Lenine : *Outchenye Zapiski Kazanskogo ordena troudovogo Krasnogo znameni gosoudarstvennogo Universiteta imeni V. I. Oulianova-Lenina* (*Fizika, Litologia tatarii*).

— Id. Astronomitcheskaia Observatoria im. V. P. Engelgardta : *Izvestia astronomitcheskoï Engel'gardtovskoï Observatorii*, I 960.

KHARKOV. — Kharkovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni A. M. Gorkogo. Observatoire astronomique. *Cirkuliar astronomitcheskoï Observatorii; Troudy* (*Outchenye zapiski*).

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi Akademiï nauk Oukraïns'koï RSR*, D 413; *Oukrainskiï khimitcheskiï Journal*, U 41; *Visnik Akademii nauk Oukraïns'koï radians'koï Sotsialistitchnoï Respoubliki*, V 281.

— Id. Institut biokhimiï : *Oukraïns'kiï biokhimitchniï Journal*, U 43.

— Id. Institut botaniki : *Flora U.R.S.R.; Oukraïns'kii botanitchniï Journal*, B 1115; [*Publications*].

— Id. Institut boudivel'noï mekhaniki : *Prikladna mekhanika*, P 740.

— Id. Institut elektrosvarki im. E. O. Patona : *Avtomatitcheskaia Svarka*, A 2568.

— Id. Institut elektrotekhniki : *Avtomatika;* [*Publications*].

— Id. Institut entomologiï i fitopatologiï : [*Publications*].

— Id. Institut fiziologiï im. O. O. Bogomol'tsia : *Fiziologitchniï Journal*, F 342; [*Publications*].

— Id. Institut fiziologiï rasteniï i agrokhimii. Laboratoria fiziologii stoïkosti rasteniï : [*Publications*].

— Id. Institut fizitcheskoï khimii imeni L. V. Pisarjevskogo : [*Publications*].

— Id. Institut geologiï poleznykh iskopaemykh : [*Publications*].

— Id. Institut geologitchnikh nauk : *Geologitchniï Journal; Publications.*

— Id. Institut gidrobiologii : [*Publications*].

— Id. Institut gidrologii i gidrotekhniki : [*Publications*].

— Id. Institut gornogo dela im. M. M. Fedorova (des mines) : [*Publications*].

— Id. Institut lesovodstva (de sylviculture) : [*Publications*].

— Id. Institut matematiki : *Oukrainskii matematitcheskii Journal*, U 42; [*Publications*].

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Microbiologitchniï Journal*, M 740; [*Publications*].

— Id. Institut obchtcheï i neorganitcheskoï khimii : [*Publications*].

— Id. Institut teploenergetiki (de thermo-énergétique) : [*Publications*].

— Id. Institut zoologiï : *Fauna Oukraïni;* [*Publications*].

— Id. Laboratoria potchvovedenia (pédologique) : [*Publications*].

— Id. Obchtchestvo okhrany prirody (protection de la nature) : [*Publications*].

— Id. Otdelenie tekhnitcheskikh nauk. Komissiia po istorii tekhniki : [*Publications*].

— Id. Poltavskaia gravimetritcheskaia Observatoria : *Troudy*; [*Publications*].

— Id. Seria « Outchenye Oukrainskoï SSR » : [*Publications*].

— Id. Sovet naoutchnotekhnitcheskoï propagandy : [*Publications*].

— Id. Sovet po izoutcheniou proizvoditel'nykh sil USSR : [*Publications*].

— Id. Viddil fizikomatematitchnik nauk : *Oukraïns'kiï fizitchnii journal.*

— Id. Viddil tekhnitchnikh nauk. Komisia z istorii tekhniki : *Narisi z istoriï tekhniki.*

LENINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

— Gornyï Institut imeni G. V. Plekhanova (Institut des mines) : *Zapiski Leningradskogo ordena Lenina i ordena Troudovogo Krasnogo Znameni Gornogo Instituta.* (*Obogachtchenie metallurgia; Gornoe delo*); [*Publications*].

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta* (*Seria biologii; fiziki i khimii; geologii i geografii; matematiki, mekhaniki i astronomii*), V 193.

LVOV. — L'vovskiï gosoudarstvennyi Universitet imeni Ivana Franko : *Biologitchniï Sbirnik; Dopovidi ta povidomlennja; Fizitchniï Sbirnik; Issledovanie i ispol'zovanie glin; Naukovi Zapiski* (*Nautchnye Zapiski*) (*Geografitchniï*

Zbirnik; Seria mekhaniko-matematitchna); Pratsi... (*Troudy nautchnykh rabotnikov*); **Voprosy mineralogii osadotchnykh obrazovanii.**

— Id. Astronomitcheskaïa Observatoria : *Cirkuliar.*

— Id. L'voskoe geologitcheskoe Obtchestvo : *Brief summary of reports made at the Conference in Lvov.*

Minsk. — Académie d'Économie rurale de Bielorussie (Akademia sel'skokhoziaïstvennykh nauk BSSR). Nautchno-issledovatel'skiï Institut melioratsii i vodnogo khoziaïstva : [*Publications*].

— Académie des sciences de Bielorussie : *Doklady Akademii nauk BSSR; Injenerno-fizitcheskiï journal* (*the journal of physical engineering*); *Vestsi Akademii navouk BSSR* (*Seryja bijalagitchnykh navouk; Seryja fizika-tekhnitchnykh navouk*).

— Id. Fiziko-tekhnitcheskiï Institut : *Sbornik nautchnykh troudov.*

— Id. Institut energetiki : *Troudy.*

— Id. Institut fiziologii : *Troudy.*

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : *Troudy.*

— Id. Institut khimii : *Sbornik nautchnykh rabot.*

— Id. Institut stroitel'stva i arkhitektury (Institut de construction et architecture): **Sbornik nautchnykh rabot;** [*Publications*].

— Id. Institut torfa : *Troudy*; [**Publications**].

Moscou. — Académie d'économie rurale : *Doklady vsesoiouznoï ordena Lenina Akademii sel'skokhoziaïstvennykh nauk imeni V. I. Lenina*, D 392.

— Id. Vseoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike genetike i selektsii.*

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskii Journal*, A 665; *Biofizika; Biokhimia*, B 515; *Doklady*, D 389; *Fiziologia Rastenii*, F 343; *Fiziologitcheskii Journal*, F 341; *Geokhimia; Izvestia* (*Otdelenie khimitcheskikh nauk*, I 950; *tekhnitcheskikh nauk*, I 952; *Seria biologitcheskaia*, I 953; *fizitcheskaia*, I 954; *geofizitcheskaia*, I 955; *geografitcheskaia*, I 956; *geologitcheskaia*, I 957; *matematitcheskaia*, I 959); *Journal analititcheskoi khimii*, Z 304; *Journal eksperimentalnoi i teoretitcheskoi fiziki*, Z 297; *Journal fizitcheskoi khimii*, Z 298; *Journal nautchnoi i prikladnoi fotografii i kinematografii; Journal neorganitcheskoi khimii; Journal obchtchei biologii*, Z 302; *Journal obchtchei khimii*, Z 303; *Journal prikladnoi khimii*, Z 304; *Journal tekhnitcheskoi fiziki*, Z 305; *Journal vyschei nervnoi deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova*, Z 306; *Kolloidnyi Journal*, K 130; *Kristallografia; Matematitcheskii Sbornik*, M 210; *Mikrobiologia*, M 741; *Optika i spektroskopia; Ouspekhi fizitcheskikh nauk*, U 535; *Ouspekhi khimii*, U 536; *Ouspekhi matematitcheskikh nauk*, U 537; *Ouspekhi sovremennoi biologii*, U 539; *Potchvovedenie*, P 479; *Pribory i tekhnika eksperimenta; Priroda*, P 754; *Radiotekhnika i elektronika; Sovetskaia etnografia*, S 868; *Teoria veroiatnosteï i ee primenenia; Vestnik* V 181; *Zoologitcheskii Journal*, Z 267.

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskii Cirkuliar*, A 2 324.

— Id. Conseil astronomique : *Peremennye zvezdy*, P 270.

— Id. Établissement central de recherches sur l'énergie atomique : *Atomnaia energiya* et *Prilojenie* (*Supplément*).

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Bioulleten' Instituta teoretitcheskoï astronomii*, B 567; *Ephemeridy malykh planet.*

— Id. Institut d'automatique et téléméeanique : *Avtomatika i telemekhanika*, A 2 569.

— Id. Institut biokhimii im. A. N. Bakha : [*Publications*].

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyi Journal* (*Astronomia-geodezia; biologia; elektrotekhnika; fizika; geografia; geologia; khimia* (*biologitcheskaia khimia*); *matematika; mekhanika, metallurgia*), R 233 à 240.

— Id. Institut paléontologique et des sciences géologiques : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta*, T 734.

— Id. Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia Krymskoï astrofizitcheskoï Observatorii*, I 961

— Id. Section des sciences techniques (Otdelenie tekhnitcheskikh nauk) : *Prikladnaia matematika i mekhanika*, P 741.

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiï Journal*, B 1116.

— Id. Société panunioniste entomologique : *Entomologitcheskoe obozrenie* (*Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.*).

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoiouznogo geografitcheskogo Obchtchestva*, I 979.

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obchtchestva*, Z 25.

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii meditsinskikh nauk SSSR*. V 180.

— Ministerstvo zdravookhranenia SSSR i RSFSZ (Ministère de la Santé publique) *Khirourgia*, K 76; *Sovetskaia meditsina*, S 874; *Sovetskoe zdravookhranenie*, S 887.

— Id. Khirourgitcheskoe Obchtchestvo pirogova : *Vestnik Khirourgii, imeni I. I. Grekova.*

— Moskovskoe matematitcheskoe Obchtchestvo : *Matematitcheskii Sbornik*, M 210; *Ouspekhi matematitcheskikh nauk*, U 537; *Troudy Moskovskogo matematitcheskogo Obchtchestva*, T 732.

— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo Obchtchestva ispytateleï prirody* (*Otdel biologitcheskiï, geologitcheskiï*), B 568-569; *Materialy k poznaniiou fauny i flory SSSR* (*Contributions à la connaissance de la faune et de la flore de l'URSS*) (*Otdel botanitcheskiï, zoologitcheskiï*); *Materialy k poznaniiou geologitcheskogo stroeniïa SSSR* (*Contributions à la connaissance de la géologie de l'URSS*); *Oukazatel' stateï i otdel'nykh.*

— Université : *Vestnik moskovskogo Universiteta* (*Seria biologii, potchvovedenia, geologii, geografii; Seria matematiki, mekhaniki, astronomii, fiziki, khimii*). V 197;

— Id. Amourskaia ikhtiologitcheskaia ekspeditsia 1945-1949 : *Troudy.*

Novosibirsk. — Filiale orientale de l'Académie des sciences de l'URSS : *Izvestia Sibirskogo otdeleniia Akademii nauk SSSR; Izvestia Vostotchnykh filialov Adademii nauk SSSR.*

Petrozavodsk. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : **Izvestia Karel' skogo i Kol'skogo filialov Akademii nauk S.S.S.R.**

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnaia astronomitcheskaia Observatoria : *Izvestia*, I 962; *Troudy*, T 706.

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinātnu akademijas Vestis* (*Izvestia*), L 88.

— Id. Laboratoire astrophysique : *Astrofizikas Laboratorijas Raksti* (*Troudy astrofizitcheskoï Laboratorii*); *Astronomiskais Kalendars*; [*Publications*].

STALINABAD. — Académie des sciences du Tadjikstan. Observatoire astronomique : *Bioulleten' Stalinabadskoï astronomitcheskoï Observatorii*, B 572.

SVERDLOVSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie.*

TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Toimetised* (*Izvestia*) (*Seria biologitcheskaia; Seria obchtchestvennykh nauk; Seria tekhnitcheskikh i fiziko matematitcheskikh nauk*).

— Id. Eesti geograafia Seltsi (Société géographique de l'Esthonie) : *Aastaraamat* (*Annuaire*).

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Tartu astronoomia Observatorium : *Publikatsionnid; Summaries of works; Teated* (*Contributions*).

— Id. Institut physique et astronomique (Füüsika ja astronoomia Instituut) : *Troudy Instituta fiziki i astronomii.*

— Id. Zoologia ja botaanika Instituut : [*Publications*] (*Metsanduslikud Uurimused*).

TASHKENT. Académie des sciences de l'Uzbekistan. Observatoire astronomique : *Cirkuliar*; *Tashkentskoï astronomitcheskoï Observatoriio*, A 2 312; *Troudy Tashkentskoï astronomitcheskoï Observatorii*, T 737.

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenia Akademii nauk Grouzinskoï SSR* (*Bulletin*), S 789-799.

— Id. Institut de botanique : *Notulæ systematicae ac geographicæ Instituti botanici Tphilisiensis; Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta*, T 738.

— Id. Institut de géophysique : *Troudy Instituta geofiziki.*

— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudy Tbilisskogo matematitcheskogo Instituta*, T 739.

— Id. Institut de physique : *Troudy Instituta fiziki.*

— Id. Institut de zoologie : *Troudy Instituta zoologii* (*Troudy zoologitcheskogo Instituta*).

YALTA. — Académie des sciences de l'Ukraine. Filiale de Crimée. Krimskaia nautchno-issledovatel'skaia laboratoria stroitel'nykh materialov : [*Publications*].

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Srpska Adademija nauk (Académie serbe des sciences) : *Bulletin* (*classe des sciences mathématiques et naturelles*), B 1434; *Glas* [(*Comptes rendus* (*classe des sciences mathématiques et naturelles, classe des sciences médicales*)], G 313; *Glasnik; Godichniak* (*Annuaire*), G 358; *Posebna izdania* (*Monographie*) (*classe des sciences mathématiques et naturelles; des sciences médicales*); *Sbornik Radova* (*Recueil de travaux*), Z 33 à 36; *Spiski etnografski zbornik* (*Odelenie drouchtvenikh nauka*).

— Id. Geografski Institut : *Posebna izdania; Sbornik Radova.*
— Id. Institut za meditsinska istrajivania : *Posebna izdania; Sbornik Radova.*
— Id. Machinski Institut : *Sbornik Radova.*
— Id. Matematitscki Institut : *Notes et travaux de la section d'astronomie; Publications*, P 1151; *Sbornik Radova*, Z 35.
— Id. Observatoire astronomique : *Bulletin*, B 1478.
— Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich » : *Bulletin*, B 1828.
— Université. Faculté d'électrotechnique : *Posebna izdania; Publikacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*).

LJUBLJANA. — Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Letopis*, L 149.

SARAJEVO. — Institut des recherches géologiques et des études du matériel de construction et du sol (Zavod za geoloska istrazivanja ispitivanja gradevinskih materijala i tla N. R. Bih) : *Geoloski glasnik* (*Bulletin géologique*).

SKOPJE. — Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Godichen Zbornik*, F 275; (*Annuaire*).

ZAGREB. — Conseil des Académies de la R. P. F. de Yougoslavie : *Bulletin scientifique*, C 1123.
— Drustvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physicorum Croatiæ : *Glasnik matematičko- fizički i astronomski* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 323.
— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*), A 2078.

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — National Museum : *Administration Report of the Director of National Museums, Ceylon.*
— University of Ceylon : *The Ceylon Journal of science*, C 482-485.

Chine.

PEKING. — Academia sinica : **Acta scientia sinica**; *Science Record*; *Scientia sinica*, S 311.
— National Library : *Acta botanica sinica; Acta chimica sinica; Acta mathematica sinica; Acta palaeontologica sinica; Acta pedologica sinica; Acta physica sinica; Acta phytotaxonomica sinica; Acta zoologica sinica; Paleontologica sinica.*

TAIPEI (FORMOSE). — Chinese association for the advancement of science : *Bulletin*, B 1782.
— Chinese chemical Society : *Journal.*

Inde.

AGRA. — Academy of Zoology : *Annals of Zoology*, A 1401.
— University : *Journal of Research*, A 554.
ALLAHABAD. — Hindi Science Academy : *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika* (*The research Journal*).
— University Mathematical Association : *The Bulletin.*
BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings* (Section A, B), P 828-829.
CALCUTTA. — Geological Survey of India : *Bulletins* (Série A : *Economic geology*), B 1810; *Mémoirs*, M 529; *Records*, R 203.
— University. Association of applied Physicists : *Journal.*
HOSHIARPUR. — Panjab University : *Research Bulletin* (*Botany; chemistry; mathematics; zoology*), R 439.
NEW DELHI. — Meteorological Department : *Indian Journal of meteorology and geophysics*, I 188.
— National Institute of science of India : *Proceedings* (A : *physical sciences*, B. *biological sciences*), P 865.

Iran.

TÉHÉRAN. — Commission Nationale Iranienne pour l'U.N.E.S.C.O. : *Bulletin bimestriel.*
— Institut d'Hessarek (Institut Razi) : *Archives de l'Institut d'Hessarek*, A 1898.

Israël.

KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratories : *Bulletin*, I 124.

Japon.

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of Engineering : *Memoirs of the Faculty of Engineering*, M 518.
— Id. Faculty of science : *Memoirs* (Serie A : *Mathematics;* Serie B : *Physics;* Serie D : *Geology*), M 521-522.
— Id. Research Institute for applied Mechanics : *Reports*, R 420.
HIROSHIMA. — University : *Journal of Science* (Série A), J 502.
KANAZAWA. — University : *The Science Reports.*
KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Bulletin*, B 1811; *Reports*, G 176.
KOBE. — University. Faculty of Engineering : *Memoirs.*
KUMAMOTO. — University. Faculty of Engineering : *Memoirs.*
— Id. Faculty of Sciences : *Kumamoto Journal of Science* (Séries B, Section 1 : *Geology*, K 239).
KYOTO. — Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs* (*Science and technology*).

— University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin.*
— Id. College of Science : *Memoirs* (Série B), M 510-511.
— Id. Id. Physico-chemical Society of Japan : *The Review of physical Chemistry of Japan*, R 503.
— Id. Disaster prevention Research Institute : *Bulletin*, D 335.
— Id. Engineering Research Institute : *Technical Reports*, T 82.
— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 517.
— Id. Institute for chemical research : *Bulletin.*
— Id. Meteorological research Institute : *The meteorological notes.*

MAEBASHI. — Gunma University. School of Medicine : *The Gunma Journal of medical Sciences*, G 494.

NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Collected papers*, C 813; *Nagoya mathematical Journal*, N 45.
— Id. Medical School : *Nagoya medical Journal*, N 46.

OKAYAMA. — University. Faculty of Science. Department of Biology : *Biological Journal*, B 529.
— Id. Department of Mathematics : *Mathematical Journal of Okayama University*, M 235.
— Id. Research Laboratory for surface science : *Reports.*
— University. Medical School : *Acta medicinæ Okayama*, A 295.

OSAKA. — Kinki University. Institute of Science and Technology : *Journal of the Osaka Institute of Science and Technology*, J 708.
— University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal*, O 289.
— Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University*, T 105.
— Id. Faculty of Science : *Annual Report of scientific Works*, A 1483.
— Id. Institute of Polytechnics : *Journal*, J 640, 642, 643.

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 516.
— Id. Faculty of Science : *Journal*, J 597-599.

SENDAI. — Saito gratitude foundation. Saito Ho-on-Kai Museum : *Research Bulletin*, S 57.
— Tohoku University : *Science Reports of the Tohoku University* (1rst Series : *Physics, Chemistry, Astronomy*, S 293; 2d Series : *Geology*, S 294; 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology*, S 295; 6th Series : *Tohoku mathematical Journal*, T 394.
— Id. Biological Institute. Ecological Society of Japan : *Japanese Journal of Ecology.*
— Id. Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological Review.*
— Id. Faculty of Engineering : *The technology Reports*, T 106.
— Id. Institute of Geology and Paleontology : *Contributions*, C 1209.
— Id. Institute of High Speed Mechanics : *Reports*, R 419.
— Id. Research Institutes : *Science Reports* [Series A : *Physics, Chemistry and Metallurgy*, S 288; Series B : *Technology* (*The Reports of the research Institute of electrical communication*, S 289); Series L : *Biology*].

SHIZUOKA. — University : *Reports of liberal arts and science Faculty* (*Natural Science*).

TOKYO. — Association of the Research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese Journal of tuberculosis*, J 132.

— Astronomical Observatory : *Annals*, A 1397; *Bulletin of Solar phenomena*, B 1724; *Reprints*, T 397; *Tokyo astronomical Bulletin*, T 396.
— Astronomical Society of Japan : *Publications*, P 1179.
— Endocrinological Society of Japan : *Endocrinologia Japonica.*
— Institute of electrical Communication Engineers of Japan (Denki Tsushin Gakkai) : *The Journal.*
— Institute of electrical Engineers of Japan (Denki Gakkai) : *Electrotechnical Journal of Japan* (*E. T. J.*), E 306; *The Journal*, J 633.
— Japan Academy : *Proceeding*, P 847.
— Japan Society of mechanical Engineers : **Bulletin of J. S. M. E.**
— Maison Franco-japonaise : *Bulletin*, B 1532.
— Mathematical Society of Japan : *Journal*, J 684.
— Ministry of Education. Higher Education and Science Bureau. Scientific information section : *The Japan science review* (*Mechanical and electrical Engineering*, J 107; *Mining and metallurgy*).
— National hygienic Laboratory : *Bulletin.*
— National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical Science and Biology*, J 127.
— National Universities. Association of the research Institutes for tuberculosis : *The Japanese Journal of tuberculosis*, J 132.
— Natural Science Museum : *Bulletin; Natural science and Museums.*
— Ochanomizu University : *Natural science Report*, N 201.
— Physical Society of Japan : *Series of selected Papers in physics.*
— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyö Daigaku Sûgaku Zassi*), C 901.
— Science Council of Japan : *Japanese Journal of Geophysics; Japanese Journal of Mathematics*, J 126; *Japanese Journal of Zoology*, J 135; *Proceedings of the symposium....*
— Tokyo Jikeikai School of medicine : *Jikeikai medical Journal.*
— Tokyo Metropolitan University : *Memoirs of the Faculty of Technology*, M 525.
— Tokyo University of Education (Tokyo Kyoiku Daigaku) : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section A : *Mathematical Institute;* Section C : *Geology, Mineralogy and Geography*), S 297-298.
— Id. Institute for Optical Research : *Science of Light*, S 284.
— Tokyo University of Fisheries : *Journal*, J 780.
— Union of Japanese scientists and engineers : *Reports of statistical application research*, R 414.
— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers*, S 320.
— Id. Eearthquake Research Institute : *Bulletin*, B 1792.
— Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 592.
— Id. Faculty of Science : *Journal* (Sections *I : Mathematics, Astronomy, Physics, Chemistry; II : Geology, Mineralogy, Geography, Seismology; III : Botany; IV : Zoology*), J 601 à 604.
— Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese Journal of experimental Medicine*, J 122.
— Waseda University : *Bulletin of Science and Engineering research Laboratory.*
— Id. The Casting Research Laboratory : *Reports*, R 415.

— School of Science and Engineering : *Memoirs.*

TSU CITY. — Mie Prefectural University. School of Medicine : *Mie medical Journal,* M 732.

URAWA. — Saitama University : *The Science Reports,* S 291-292.

YOKOHAMA. — Municipal University. Faculty of Arts and Science. Department of Mathematics : *The Yokohama mathematical Journal,* Y 79.

— National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin,* Y 80.

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales séismologiques,* A 1215.

— Id. Service de climatologie : *Bulletin climatologique mensuel,* S 465.

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological Service : *Frequency Tables and anemogram analysis,* M 114; *Summary of observations,* M 115.

Pakistan.

KARACHI. — Pakistan Council of scientific and industrial research : **Pakistan journal of scientific and industrial research.**

Thaïland.

BANGKOK. — Department of science. The ninth Pacific science Congress : *Proceedings; Report of the Pacific Science Council.*

Viet-Nam.

SAIGON. — Ministère de l'Économie. Direction générale des Mines. Service géologique : *Archives géologiques du Viet-Nam.*

— Ministère des Travaux publics et des Communications. Direction de la Météorologie : *Résumé mensuel du temps (Thòi-Tiêt Dai-Lüòc Nguyêt-San).*

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Direction des Mines et de la Géologie : *Bulletin.*

— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin.*

Afrique Occidentale française.

DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction des Mines : *Bulletin de la direction fédérale des mines et de la géologie.*

— Haut Commissariat de la République française en A. O. F. Service de géologie et de prospection minière : [*Carte géologique*]; *Carte géologique de reconnaissance.*

— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Sciences naturelles;* Série B : *Sciences humaines*); *Catalogues; Initiations africaines.*

Afrique Orientale portugaise.

LOURENÇO MARQUÈS (MOZAMBIQUE). — *Moçambique; Documentario trimestral,* M 1047.

Départements de l'Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives* (A 2116[3]).

— Université : *Publications scientifiques* (A. *Mathématiques;* B. *Sciences physiques*).

British East African.

NAIROBI. — Meteorological Department : *The weather of East Africa during* 1957.

British West African.

LAGOS (NIGERIA). — British West African meteorological Services : *Annual summary of observations* (*Gambia; Nigeria; Sierra Leone*).

— Id. Federation of Nigeria : *Monthly Rainfall Summary; Monthly Weather Report,* N 492.

— Id. Federation of Sierra Leone and Gambia : *Monthly Weather Report,* S 550.

Cameroun.

YAOUNDÉ. — Service des mines du Cameroun : *Carte géologique de reconnaissance.*

Congo belge.

BUKAVU. — Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Folia scientifica Africæ centralis,* F 400.

LÉOPOLDVILLE. — Service géologique : *Bulletin,* B 1655.

Égypte.

ALEXANDRIE. — *L'Universitaire. Science et technique.*
CAIRO. — Fouad I University. Faculty of science : [*Publications*].
— Unesco : Voir **Publications des Institutions internationales.**

Ghana.

ACCRA. — Meteorological Department : *Monthly summary of rainfall; Monthly Weather Report*, G 370.

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie Malgache : *Bulletin* (B 2510).
— Service géologique : *Annales géologiques du Service des Mines;* [*Carte géologique*].
— Service météorologique : **Résumé mensuel du temps à Madagascar.**

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical.*
RABAT. — Direction des Mines et de la Géologie : *Mines et Géologie.*
— Institut scientifique chérifien : *Travaux* (Séries : *Botanique; Géologie et Géographie physiques; Zoologie*).
— Id. Service de physique du globe et de météorologie : *Annales.*
— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin, Comptes rendus des séances mensuelles; Travaux de la section de Pédologie.*
— Station de recherches forestières : *Annales de la recherche forestière au Maroc.*

Maurice (Ile).

PORT-LOUIS. — Mauritius Institute : *Annual Report*, M 279; *Bulletin.*
— Royal Society of arts and sciences of Mauritius : *Proceedings*, P 887.

Tanganyika.

DODOMA. — Geological Survey Department : *Annual Report*, T 31; [*Maps*]; *Notes and records*, T 30; *Short paper.*
— Tanganyika Society : *The Journal : Tanganyika.*

Tunisie.

SALAMMBO. — Station océanographique : *Annales.*
TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives.*

Union of South African.

Blœmfontein. — Nasionale Museum : *Jaarverslag van die Nasionale Museum; Navorsinge van die Nasionale Museum (Researches)*, N 239 et R 451.

Cape of Good Hope. — Royal Observatory : *Report of H. M. Astronomer at the Cape of Good Hope to the Secretary of the Amiralty*, R 343.

Johannesburg. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima*, O 203.

Pretoria. — University of South Africa : *Calendar*, U 472.

AMÉRIQUE.

Argentine.

Buenos-Aires. — Agua y energia electrica (E.N.D.E.). *Anuario hidrologico.*

— Comisión nacional de la energia atómica : *Publicaciones* (Series *fisica, geologia, quimica*), P 1103-1104.

— Instituto geográfico militar : *Publicacion geodesica.*

— Instituto nacional de tecnologia agropecuaria agricolas : *Revista de investigaciones agricolas*, R 665.

— Museo argentino de ciencias naturales «Bernardino Rivadavia». Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Communicaciones; Extra* (Nueva serie); *Publicaciones de extension cultural y didactica (Curso de entomologia); Revista (Ciencias geologicas; Ciencias zoologicas)*, R 804 à 806.

— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 1079.

— Universidad. Facultad de ciencias exactas y naturales : *Contribuciones cientificas* (**Serie botanica, serie matematica**).

Cordoba. — Academia nacional de ciencias : *Boletin*, B 771 ; *Miscelanea.*

La Plata. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisicomatematicas : *Publicaciones (Revista).*

Mar del Plata. — Museo municipal de ciencias naturales y tradicional : *Revista*, R 818.

Tucuman. — Universidad nacional. Facultad de ciencias exactas y tecnologia : *Revista* (Serie A : *Matematicas y fisica teorica*).

Brésil.

Belo Horizonte. — Universidade rural. Escola Superior de Veterinaria : *Arquivos.*

Porto Alegre. — Museu Rio-Grandense de ciencias naturais : *Iheringia (Zoologia).*

Recife (Pernambuco). — Universidade. Facultade de Medicina : *Anais da faculdade de medicina da Universidade do Recife.*

Rio-de-Janeiro. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 997.

— Biblioteca Nacional : *Anais*, A 999.

— Laboratorio bromatologico : *Arquivos de Bromatologia.*
— Sociedade brasileira de geografia : *Revista*, R 579.
São Paulo. — Instituto astronomico e geofisico : *Anuario do Observatorio de S. Paulo.*
— Secretaria da agricultura. Departamento de zoologia : *Arquivos de zoologia do Estado de São Paulo*, A 2170.
— Universidade. Faculdade de higiene e saúde pública : *Arquivos*, A 2159.

Canada.

Montréal. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 1207.
— Université : *Annuaire général*, U 296.
— Id. Institut de botanique : *Contribution*, C 1188.
— Id. Service de biogéographie : *Bulletin*, B 1652.
Ottawa. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights* (*La gazette du Bureau des Brevets et Registres des droits d'auteur*), C 213.
— Department of mines and technical Surveys : *Annual report.*
— Id. Geological Survey of Canada : *Bulletin; Memoirs*, M 528.
— Dominion Observatory : *Contributions*, C 1205; *Publications*, P 1184; *Reprint*, D 408.
— National Museum of Canada : *Bulletin* (*Annual report*, N 155; *Anthropological Series*; *Biological Series*), N 156*; Natural history Papers;* [*Publications*].
Québec. — Ministère des Mines. Service des Laboratoires : [*Publications*].
— Université Laval. Faculté de médecine. Société médicale des hôpitaux universitaires de Québec : *Laval médical*, L 90.
Toronto. — Association for the liberation of Ukraine : *Mission of Ukraine* (*Misia Oukraïni*).
— Royal Canadian Institute : *Transactions*, T 576.
Victoria. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions*, C 1204; *Publications*, P 1183.

Chili.

Concepcion. — Sociedad de biologia : *Boletin*, B 817.
Santiago. — Universidad. Centro de investigaciones zoologicas : *Investigaciones zoologicas chilenas*, I 782.
— Id. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Trabajos* (*Biologica*), B 516.
Valparaiso. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*, R 902.

Colombie.

Bogota. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 666.
— Ministerio de agricultura de Colombia. Departamento de investigacion agropecuaria (D. I. A.) : *Boletin de divulgacion*; **Boletin miscelanea**; *Publications.*

— Sociedad de agricultores de Colombia : *Revista Nacional de Agricultura*, R 924.

BUCARAMANGA. — Universidad industrial de Santander. Facultad de petroleos. Departamento de geologia : **Boletin de geologia.**

Cuba.

LA HABANA. — Ministerio de Salubridad y Asistencia social : *Cuadernos de historia sanitaria.*

— Sociedad Cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista*, R 720.

— Sociedad Cubana de Historia de la Medicina : *Revista.*

— Universidad. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria*, V 233.

— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, K 226.

Équateur.

QUITO. — Instituto de Ciencias naturales de la Universidad Central : *Ciencia y naturaleza.*

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and Science Service : *Annual report; Bulletin*, B 1864; [*Publications*].

BALTIMORE. — American chemical Society : Voir EASTON.

— Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 860; *Circular*, J 189.

BERKELEY. — University of California : *Publications in Botany*, U 345; *in Economics*, U 349; *in Zoology*, U 366.

— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.

— Id. Radiation Laboratory : [*Publications*].

BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Dædalus; Proceedings*, P 786; *Records of the Academy.*

BROOKLYN. — Indiana University. Gœthe Link Observatory : *Publications*, P 1186.

CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Annual Report of the Director*, A 1514; *Breviora*, B 1154; *Bulletin*, B 1852.

— Harvard College Observatory : *Annual Report*, A 1510; *Harvard Reprint*, H 81-82.

— History of science Society. Voir WASHINGTON.

CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia. Leander Mc Cormick Observatory : *Publications*, P 1191.

CHICAGO. — Educational Foundation for nuclear science : *Bulletin of the atomic scientists*, B 1749.

— Natural History Museum : *Fieldiana* (*Anthropology*, F 222; *Botany*, F 223; *Geology*, F 224; *Zoology*, F 227).

COLUMBUS. — U. S. Atomic energy Commission. Battelle memorial Institute : *Publications.*

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, C 519; *Journal*, J 529; *The Journal of organic chemistry* (Baltimore), J 468.

— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews*, A 1718.

EUGENE. — Oregon State system of higher Education : *Condon lectures.*

FREEPORT (NEW YORK). — American physical Society : *Physical Review Letters.*

GAINESVILLE. — University of Florida. Florida State Museum : *Bulletin* (*biological sciences*); *Report of the Director.*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual Report*, N 407; *Bulletin*, N 408; *Symposium papers...*

GOLDEN. — Colorado School of mines : *Bulletin*, C 840.

IOWA CITY. — State University of Iowa. Studies in Engineering : *Bulletin.*

ITHACA. — Paleontological Research Institution : *Bulletins of American paleontology*, B 1953.

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The Physical Review*, P 403; (*Physical Review Letters :* voir FREEPORT).

LEMONT (ILLINOIS). — Argonne National Laboratory : [*Publications*].

LINCOLN. — University of Nebraska. Conservation and Survey Division : *Nebraska geological Survey Bulletin.*

— Id. State Museum : *Bulletin.*

LOS ALAMOS. — University of California. Los Alamos scientific Laboratory : *Report.*

MADISON. — Wisconsin Academy of sciences, arts and letters : *Transactions*, T 597.

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : (*the Journal*) *Castanea*, C 303.

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, L 229; *Contributions*, C 1212.

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal*, A 2317.

— Connecticut Academy of arts and sciences : *Transactions*, T 519.

— Yale University : *Publications in Anthropology*, Y 23.

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane Studies in Zoology*, T 763.

NEW YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1388; *Transactions*, T 570.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical Engineers : Voir EASTON.

— Geological Society of America : *Bulletin*, B 1807.

— Wenner-Gren Foundation for anthropological research : *Report on the Foundation's activities for the year....*, R 106; *Viking Fund Publications in anthropology*, V 264.

OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission : *Major activities in the Atomic energy programs;* **Power reactor technology; Reactor core materials; Reactor fuel processing.**

— Id. National Laboratory : [*Publications*] *Unclassified*, U 159.

— Id. Technical Information service : *Nuclear Science abstracts*, N 740; [*Publications*], U 159.

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Monographs; Notulæ naturæ*, N 665; *Proceedings*, P 783.

— American philosophical Society : *Proceedings*, P 792; *Transactions*, T 504.
— *Current-Contents of pharmaco-medical publications.*
PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical Reviews*, M 236; *Transactions*, T 501.
READING. — *Addison-Wesley Newsletter.*
ROCHESTER. — University : *Atomic energy project.*
SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Proceedings*, P 807.
SCHENECTADY (NEW YORK). — Knolls atomic power Laboratory : [*Publications*].
STANFORD. — University. Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium*, C 1206; *Microentomology*, M 717.
TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Rensselaer Report*, R 306.
UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Annual Report; Progress Report nuclear engineering department; Quarterly Progress Report*, B 1313.
WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.
— U. S. Atomic energy Commission : *New Nuclear data*; [*Publications*]. — Voir OAK RIDGE.
— Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual Report of the Director*, C 276; *List of publications*, C 277; *Reprints.*
— Department of Agriculture : *Agriculture handbook*, U 165; *Agriculture information Bulletin*, U 168; *Farmers' Bulletin*, F 100; *Technical Bulletin*, U 185.
— Id. Agricultural marketing service : *Agricultural situation*, A 587.
— Id. Agricultural Research service : *Technical Bulletin.*
— Id. Soil conservation service : *Soil Conservation*, S 779; *Soil Survey*, S 785.
— Department of Commerce. National Bureau of standards : *Circular*, N 121.
— Id. Weather Bureau : *Monthly weather Review*, M 1236.
— Geological Survey : *Bulletin*, G 164; *Professional Papers*, G 184; *Water Supply Paper*, G 185.
— History of science Society : *Isis*, I 847.
— National Academy of Sciences : *Biographical Memoirs*, N 98; *Proceedings*, P 863; *Report.*
— Id. U. S. National Committee for the International Geophysical Year : *IGY Bulletin.*
— Id. National Research Council : *News Report*, N 97.
— National science Foundation : *List of international and foreign scientific and technical meetings*, L 272.
— U. S. Naval Observatory : *Circular*, U 208; *Publications*, P 1197.
— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac*, A 804.
— Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents; Smithsonian miscellaneous Collections*, S 698.
— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian Contributions to Astrophysics.*
— Id. National Müseum : *Annual Report*, U 205; *Bulletin*, U 206; *Proceedings*, P 910.
YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions*, B 1129.

Iles Falkland.

— Falkland Islands dependencies Survey : *Scientific Reports.*

Mexique.

MEXICO. — Comision nacional de energia nuclear : [*Publicación*].

— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales*, A 1105; *Paleontologia mexicana.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas*, A 412.

— Biblioteca nacional del Peru : *Anuario bibliografico Peruano.*

— Sociedad nacional de mineria y petroleó : *Boletin*, B 832.

— Universidad nacional Mayor de San Marcos. Faculdad de ciencias : *Revista de ciencias.*

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones didacticas.*

— Fundacion procardias : *Sistole*, S 591.

— Universidad de la Republica. Facultad de humanidas y ciencias : *Investigaciones y estudios;* [*Publications*].

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*, A 241.

— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 785.

— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion*, A 2035.

— Sociedad latino-americana de anatomia patologica : *Revista latino-americana de anatomia patologica.*

— Universidad central de Venezuela. Facultad de Ingeniera : *Boletin.*

— Id. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica*, A 225.

MARACAÏBO. — Universidad del Zulia : *Ciencia y cultura*; **Revista baraltiana**; **Revista de la Universidad del Zulia** (**Segunda Epoca**); *La Universidad del Zulia*; *Segunda Epoca*, R 734; [*Publications*].

— Id. Sociedad medico-quirurgica del Zulia : *Revista.*

OCÉANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council*, I 566.

— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical Science*, A 2477.

BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of Botany, of Geology*), U 463 à 465.

CANBERRA. — Australian National University : *Report of the Council.*

MELBOURNE. — Malacological Society of Australia : **Journal.**

— National Museum of Victoria : *Memoirs*, M 538.

SYDNEY. — Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, J 232.

— South Pacific Commission : *Reviews of Publications.*

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin*, P 32.

— Id. Standing Committee on Pacific Entomology : *Supplement to the list of Entomologists of the Pacific Area.*

— Pacific science Council. Ninth Pacific science Congress (Thailand) : *Abstracts of papers; Circular of information; General programme; Guide book for delegates.*

— Id. Voir WASHINGTON. National Academy of sciences. U. S. National Committee for the International Geophysical Year.

— South Pacific Commission : *Review of Publications.*

Indonésie.

BOGOR [BUITENZORG]. — Kebun Ray Indonesia. Herbarium Bogoriense : *Annales bogorienses*, A 1199; *Reinwardtia*, R 269.

— Id. Museum zoologicum Bogoriense : *Treubia*, T 651.

— Lembaga Penjelidikan Laut (Institute of Marine Research) : *Penjelidikan Laut di Indonesia* (*Marine Research in Indonesia*).

DJAKARTA. — Council for sciences of Indonesia (Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia) : **Indonesian abstracts.**

— Kementerian Perhubungan. Lembaga Meteorologi dan Geofisik (Meteorological and geophysical Service) : *Earthquakes in Indonesia for the years...*; *Verhandelingen*, K 59.

Philippines.

QUEZON CITY. — National research council of Philippines. Pacific Science Association : Standing Committee on Pacific Botany : *List of Botany interested in Pacific basin problems.*

FIN DU TOME DEUX CENT QUARANTE HUITIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 248.

JANVIER-JUIN 1959.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie.

Calcul numérique.

Calcul des probabilités.

Statistique mathématique.

II. — MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Mécanique appliquée.

Mécanique physique.

Mécanique théorique.

Mécanique des fluides.

Résistance des matériaux.

III. — ASTRONOMIE.

Astronomie.

IV. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie.

Géophysique.

V. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Physique théorique.

V. — (B). PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Physique générale.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

Physique des solides.

Physique corpusculaire.

VI. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, CHIMIE BIOLOGIQUE.

Chimie physique.

VII. — GÉOLOGIE, MINÉRALOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Géologie.

Minéralogie.

Physique du globe.

Paléontologie.

VIII. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Physiologie végétale.

Génétique.

X. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Biophysique.

Biochimie.

Toxicologie.

Pharmacologie.

Microbiologie.

Immunologie.

XI. — ÉCONOMIE RURALE ET ART VÉTÉRINAIRE.

Économie rurale.

XII. — PATHOLOGIE ET MÉDECINE.

Pathologie.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Académie.

Comités.

Congrès.

Ouvrages.

Présentations.

Prix et Bourses.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

G

K

N

Q

T

U

V

GAUTHIER-VILLARS, 55, Quai des Grands-Augustins — Paris.
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
158 243-60